

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-57828

(P2003-57828A)

(43) 公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 F 7/11

識別記号

5 0 2

F I

G 0 3 F 7/11

テームト[®] (参考)

5 0 2 2 H 0 2 5

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2001-207811(P2001-207811)

(22) 出願日 平成13年7月9日 (2001.7.9)

(31) 優先権主張番号 特願2000-210844(P2000-210844)

(32) 優先日 平成12年7月12日 (2000.7.12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-298044(P2000-298044)

(32) 優先日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-167701(P2001-167701)

(32) 優先日 平成13年6月4日 (2001.6.4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72) 発明者 竹井 敏

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学

工業株式会社電子材料研究所内

(72) 発明者 水沢 賢一

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学

工業株式会社電子材料研究所内

(72) 発明者 曾根 靖久

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

日産化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA18 AB16 DA40

(54) 【発明の名称】 リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物

(57) 【要約】

【課題】 ホールやトレンチなどの凹凸のある基板上の平坦化性に優れ、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィ用ギャップフィル材を提供する。

【解決手段】 高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板上にレジストを被覆しリソグラフィプロセスを利用して基板上に画像を転写する方法による半導体装置の製造において使用され、レジストを被覆する前の該基板に被覆して基板表面を平坦にするために用いる、ポリマー溶液を含有するギャップフィル材形成組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板にレジストを被覆しソグラフィープロセスを利用して基板上に画像を転写する方法による半導体装置の製造において使用され、レジストを被覆する前の該基板に被覆して基板表面を平坦にするために用いる、ポリマー溶液を含有するギャップフィル材形成組成物。

【請求項2】 上記ポリマー溶液が、〔粘度 (mPa s) の対数変化〕／〔固形分濃度 (重量%) の変化〕で示される係数Hが0.06以下であり、且つ固形分濃度25重量%で測定した粘度が1～80mPa sである請求項1に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項3】 上記ポリマーの重量平均分子量が500～30000である請求項1又は請求項2に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項4】 上記ポリマー溶液を固形分0.1～30重量%の範囲で使用する請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項5】 ポリマー溶液が、ポリマーと溶媒を含み、且つ該溶媒は該ポリマーのガラス転移温度より高い沸点を有する溶媒(s)が全溶媒中で20重量%以上含有するものである請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

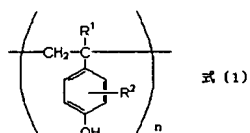
【請求項6】 ポリマーのガラス転移温度より10℃以上高い沸点を有する溶媒(s)が全溶媒中で20重量%以上含有するものである請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項7】 溶媒(s)の沸点が145～220℃である請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項8】 溶媒(s)が乳酸ブチル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はこれらの混合物である請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項9】 ポリマーが下記式(1)：

【化1】



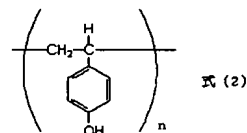
(ただし、R¹及びR²はそれぞれ水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はシアノ基を表す。)で表される繰り返し単位を少なくとも有するものである請求項1乃至請求項8の何れか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項10】 ポリマーが、式(1)の繰り返し単位

を有する単独重合体、又は式(1)で表される繰り返し単位と芳香族部分又はカルボン酸エステル部分を側鎖に含む繰り返し単位とを有する共重合体である請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項11】 ポリマーが、式(2)：

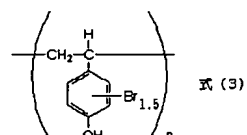
【化2】



で表されるポリp-ビニルフェノールである請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項12】 ポリマーが、式(3)：

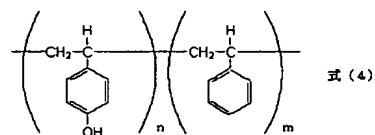
【化3】



で表されるポリp-ビニルフェノールの臭素化合物である請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項13】 ポリマーが、式(4)：

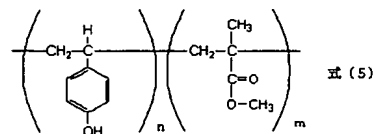
【化4】



(n及びmは全モノマー繰り返し構造単位数当たりの各々モノマー繰り返し構造単位数を示し、nとmの和を1とする。nは0.2～1.0、かつmは0.0～0.8である。)で表されるp-ビニルフェノールとスチレンとの共重合体である請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項14】 ポリマーが、式(5)：

【化5】

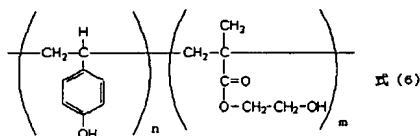


(n及びmは全モノマー繰り返し構造単位数当たりの各々モノマー繰り返し構造単位数を示し、nとmの和を1とする。nは0.2～1.0、かつmは0.0～0.8である。)で表されるp-ビニルフェノールとメタクリル酸メチルの共重合体である請求項1乃至請求項8のい

ずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項15】 ポリマーが、式(6)：

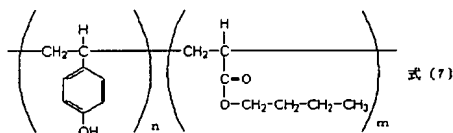
【化6】



(n及びmは全モノマー繰り返し構造単位数当たりの各々モノマー繰り返し構造単位数を示し、nとmの和を1とする。nは0.2～1.0、かつmは0.0～0.8である。)で表されるp-ビニルフェノールとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの共重合体である請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項16】 ポリマーが、式(7)：

【化7】



(n及びmは全モノマー繰り返し構造単位数当たりの各々モノマー繰り返し構造単位数を示し、nとmの和を1とする。nは0.2～1.0、かつmは0.0～0.8である。)で表されるp-ビニルフェノールとアクリル酸ブチルの共重合体である請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項17】 ギャップフィル材形成組成物が、ポリマー溶液に更に少なくとも2個の架橋形成官能基をもつ架橋剤を含有する請求項1乃至請求項16のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

【請求項18】 請求項1乃至請求項17のいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物を基板上に塗布し、焼成する半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いるギャップフィル材の使用方法。

【請求項19】 下記(A)工程、(B)工程及び

(C)工程：

(A)工程：高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板に、ポリマー溶液を含有するギャップフィル材形成組成物を塗布し、乾燥することにより該基板上に平坦化された充填層を形成する工程、

(B)工程：レジストを塗布し乾燥する工程、及び

(C)工程：露光、現像、及びエッチングする工程、よりなる基板上に画像を転写し集積回路素子を形成する半導体装置の製造方法。

【請求項20】 (A)工程で使用するギャップフィル材が請求項1乃至請求項17のいずれか1項に記載のものである請求項19に記載の製造方法。

【請求項21】 (A)工程のギャップフィル材による

充填層を形成する前又は後に、反射防止膜を形成する

(A')工程を追加する請求項19又は請求項20に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なリソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物、さらに詳しくは、ホールやトレンチなどの凹凸のある基板上の平坦化性に優れ、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、優れたレジストパターンが得られ、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィ用ギャップフィル材を提供するものであり、特に近年、半導体デバイスの配線遅延を小さくするために用いられる配線材Cu(銅)を導入するためのダマシンプロセス用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体デバイスの製造において、フォトリソグラフィ組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエーハの上にフォトリソグラフィ組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたレジストパターンを保護膜としてシリコンウエーハをエッチング処理する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もi線(365nm)からKrFエキシマレーザー(248nm)へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題であった。そこでフォトリソグラフィと基板の間に反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)を設ける方法が広く検討されるようになってきた。

【0003】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、窒化酸化ケイ素等の無機反射防止膜と、吸光性物質と高分子化合物とからなる有機反射防止膜が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ数多くの検討が行われている。例えば、米国特許第5919599号記載の架橋反応であるヒドロキシシルキ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、米国特許第5693691号記載の架橋反応であるヒドロキシシルキ基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が挙げられる。

【0004】ところが、0.13μm以下の微細度を持つLSIパターンルールになると、配線遅延がLSIの高速化に与える影響が多くなり、現状のLSIのプロセス技術により、LSIの高性能化を進展させていくことは、難しくなっている。そこで、配線遅延を小さくするために用いられる材料の一つが配線材Cuである。

【0005】配線材を現在のAlからCuへ変えるため

に導入される技術がデュアルダマシンプロセスであり、例えば米国特許第6057239号が挙げられる。そのプロセスにおいては、従来の配線材ALの基板に比べアスペクト比(凹凸)が大きい基板上に反射防止膜を用いることになる。

【0006】有機系反射防止膜用材料として望まれる特性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、レジスト溶剤に不溶であること(レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと)、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りレジスト中への低分子拡散物がないこと、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等があり、それらは例えばProc.SPIE, Vol. 3678, 800-809, Vol. 3678, 174-185 (1999)や、Proc.SPIE, Vol. 2195, 225-229(1994)にも記載されている。

【0007】デュアルダマシンプロセス用反射防止膜材料に要求されている特性としては、上記に記載した特性の他に、ホール周辺部の下地基板における反射防止膜の被覆性を制御することである。一定膜厚で反射防止膜を塗布したときに、光や放射線に対して大きな吸光度を有し、かつ基板の凹凸形状に依存しない高平坦化性を持っていることである。

【0008】しかし、有機系反射防止膜用材料をデュアルダマシンプロセス用反射防止膜材料として用いることは難しくなっている。

【0009】そこで、光や放射線に対して大きな吸光度を有する無機や有機系反射防止膜と、平坦化を目的とするリソグラフィー用ギャップフィル材の2層を使用するプロセスが考えられている。ここで述べられるリソグラフィー用ギャップフィル材は、Gap-Filling材であり、即ち充填材或いは平坦化材である。このプロセスの利点は、リソグラフィ工程において高解像度をもたらす、かつエッチング工程で下地基板とのエッチング選択比が大きくなることである。リソグラフィー用ギャップフィル材は、基板の凹凸を平坦化させると共に、吸光度を有する化合物を含まないため、高エッチレートを有し、エッチング工程においてレジストとの大きなエッチング選択比を持っている。

【0010】リソグラフィー用ギャップフィル材に要求されている特性としては、上記に記載したレジスト溶剤に不溶であること(レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと)、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りレジスト中への低分子拡散物がないこと、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること、及びアスペクト比(凹凸)が大きい基板上を平坦化できることである。これらの要求のすべてを満たすリソグラフィー用ギャップフィル材が望まれている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み本

発明者等は鋭意研究を重ねた結果、一定膜厚でリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を塗布したときに、基板の凹凸形状に依存しない平坦化性を高めるには、ギャップフィル材形成組成物に含まれるポリマー溶液が固形分濃度と粘度との間に特定の関係を満たすこと、ポリマー溶液に用いるポリマーと溶媒が特定の関係を満たすこと、並びにそれらポリマーにはp-ビニルフェノール構造を含むことが良いことを見出し、本発明を完成したものである。

【0012】すなわち、本発明の目的は、ダマシンプロセスで使用する、ホールやトレンチなどの凹凸のある基板上の平坦化性に優れ、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、優れたレジストパターンが得られ、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を提供すること、並びに該リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を用いたレジストパターンの形成法を提供することにある。

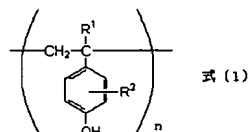
【0013】

【課題を解決するための手段】本願発明は第1観点として、高さ/直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板にレジストを被覆しリソグラフィープロセスを利用して基板上に画像を転写する方法による半導体装置の製造において使用され、レジストを被覆する前の該基板に被覆して基板表面を平坦にするために用いる、ポリマー溶液を含有するギャップフィル材形成組成物、第2観点として、上記ポリマー溶液が、〔粘度(mPa s)の対数変化〕/〔固形分濃度(重量%)の変化〕で示される係数Hが0.06以下であり、且つ固形分濃度25重量%で測定した粘度が1~80mPa sである第1観点到記載のギャップフィル材形成組成物、第3観点として、上記ポリマーの重量平均分子量が500~30000である第1観点又は第2観点到記載のギャップフィル材形成組成物、第4観点として、上記ポリマー溶液を固形分0.1~30重量%の範囲で使用する第1観点乃至第3観点的いずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第5観点として、ポリマー溶液が、ポリマーと溶媒とを含み、且つ該溶媒は該ポリマーのガラス転移温度より高い沸点を有する溶媒(s)が全溶媒中で20重量%以上含有するものである第1観点乃至第4観点的いずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第6観点として、ポリマーのガラス転移温度より10℃以上高い沸点を有する溶媒(s)が全溶媒中で20重量%以上含有するものである第1観点乃至第5観点的いずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第7観点として、溶媒(s)の沸点が145~220℃である第1観点乃至第6観点的いずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第8観点として、溶媒(s)が乳酸ブチル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルア

セテート、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はこれらの混合物である第1観点乃至第7観点のいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第9観点として、ポリマーが下記式(1)：

【0014】

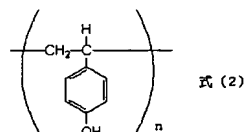
【化8】



【0015】(ただし、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はシアノ基を表す。)で表される繰り返し単位を少なくとも有するものである第1観点乃至第8観点の何れか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第10観点として、ポリマーが、式(1)の繰り返し単位を有する単体重合体、又は式(1)で表される繰り返し単位と芳香族部分又はカルボン酸エステル部分を側鎖に含む繰り返し単位とを有する共重合体である第1観点乃至第8観点のいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第11観点として、ポリマーが、式(2)：

【0016】

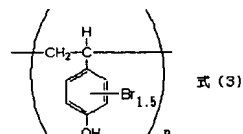
【化9】



【0017】で表されるポリp-ビニルフェノールである第1観点乃至第8観点のいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第12観点として、ポリマーが、式(3)：

【0018】

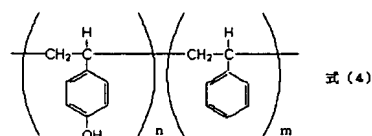
【化10】



【0019】で表されるポリp-ビニルフェノールの臭素化物である第1観点乃至第8観点のいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第13観点として、ポリマーが、式(4)：

【0020】

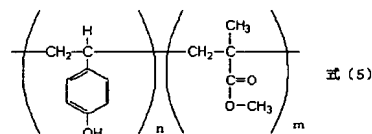
【化11】



【0021】(n及びmは全モノマー繰り返し構造単位数当たりの各々モノマー繰り返し構造単位数を示し、nとmの和を1とする。nは0.2～1.0、かつmは0.0～0.8である。)で表されるp-ビニルフェノールとスチレンとの共重合体である第1観点乃至第8観点のいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第14観点として、ポリマーが、式(5)：

【0022】

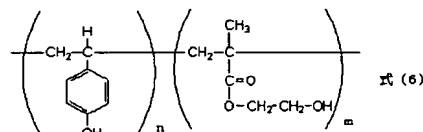
【化12】



【0023】(n及びmは全モノマー繰り返し構造単位数当たりの各々モノマー繰り返し構造単位数を示し、nとmの和を1とする。nは0.2～1.0、かつmは0.0～0.8である。)で表されるp-ビニルフェノールとメタクリル酸メチルの共重合体である第1観点乃至第8観点のいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第15観点として、ポリマーが、式(6)：

【0024】

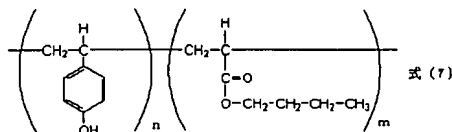
【化13】



【0025】(n及びmは全モノマー繰り返し構造単位数当たりの各々モノマー繰り返し構造単位数を示し、nとmの和を1とする。nは0.2～1.0、かつmは0.0～0.8である。)で表されるp-ビニルフェノールとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルの共重合体である第1観点乃至第8観点のいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第16観点として、ポリマーが、式(7)：

【0026】

【化14】



【0027】(n及びmは全モノマー繰り返し構造単位数当たりの各々モノマー繰り返し構造単位数を示し、n

と m の和を1とする。 n は0.2~1.0、かつ m は0.0~0.8である。)で表される p -ビニルフェノールとアクリル酸ブチルの共重合体である第1観点乃至第8観点のいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第17観点として、ギャップフィル材形成組成物が、ポリマー溶液に更に少なくとも2個の架橋形成官能基をもつ架橋剤を含有する第1観点乃至第16観点のいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、第18観点として、第1観点乃至第17観点のいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物を基板上に塗布し、焼成する半導体装置製造のリソグラフィプロセスに用いるギャップフィル材の使用法、第19観点として、下記(A)工程、(B)工程及び(C)工程:

(A)工程:高さ/直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板に、ポリマー溶液を含有するギャップフィル材形成組成物を塗布し、乾燥することにより該基板上に平坦化された充填層を形成する工程、

(B)工程:レジストを塗布し乾燥する工程、及び

(C)工程:露光、現像、及びエッチングする工程、よりなる基板上に画像を転写し集積回路素子を形成する半導体装置の製造方法、第20観点として、(A)工程で使用するギャップフィル材が第1観点乃至第17観点のいずれか一つに記載のものである第19観点に記載の製造方法、及び第21観点として、(A)工程のギャップフィル材による充填層を形成する前又は後に、反射防止膜を形成する(A')工程を追加する第19観点又は第20観点に記載の製造方法である。

【0028】

【発明の実施の形態】デュアルダマシン法は、基板上で配線溝(トレンチ)と接続ホールを同一箇所(位置)に有し、それらにCuを埋め込み利用するものである。これらデュアルダマシン法は、チップサイズの小型化と、配線遅延の問題を克服できる。

【0029】レジストを被覆しリソグラフィプロセスを利用して基板上に画像を転写する際に、基板上の反射、即ちレジスト下面からの反射により矩形なレジストパターンが得られないため基板とレジストとの間に反射防止膜材料等の下地材料が塗布される。

【0030】しかし、デュアルダマシンプロセスに使用される基板は、高さ/直径で示されるアスペクト比が1以上、通常は1~20の範囲のホールを有する為、これらのアスペクト比を有するホールでは、従来の反射防止膜材料等の下地材料では流動特性が好ましくなく、ホール細部まで下地材料の流込みが悪く、その結果、下地材料がスピナーによって塗布されたホール中心部において、その後の乾燥過程で下地材料の凹みが発生する為、その上にレジストを塗布しても、レジスト下面からの凹凸に起因する乱反射によって良好なパターンが得られないものであった。

【0031】これら現象は、基板にスピナーを用いて下

地材料を滴下する方法で塗布する時に、基板の回転によって下地材料の溶媒が飛んで、下地材料中の樹脂固形分が増大し、増大した固形分を有する下地材料が粘度も増大する事に起因する事が判明した。塗布前の下地材料の固形分濃度は通常10重量%前後であるが、スピナー上で下地材料がホールに流れ込む際は、その固形分が20~50重量%、或いは条件によっては70重量%前後まで増大する。即ち、塗布前の粘度に比べ、固形分が増大した際に粘度が比例的に増大する為にホールへの流れ込み性が低下するものであった。従って、固形分濃度が増大しても、粘度変化の少ない下地材料が求められる。

【0032】まずは基板にスピナーを用いて下地材料を塗布する際に平坦化する必要がある。(第1段階の平坦化)これらの現象から、良好な下地材料の流動特性は、固形分濃度が25重量%で測定した粘度の値が、1~80mPasであり、且つ〔粘度(mPas)の対数変化〕/〔固形分濃度(重量%)の変化〕で示される係数Hが0.06以下である事が必要である事を見出した。ここで、粘度の対数変化の値は常用対数で示される。また、固形分濃度が25重量%とはホールへの流れ込みが予想される時の濃度であり、1~80mPasの範囲とは、アスペクト比が1以上のホールへの良好な流れ込み性を確保する上で必要な粘度範囲である。この粘度値が固形分の変化によっても、大きく変化しないようにするために、上記係数Hが0.06以下に成るように保持できる特性を有するポリマー溶液によって、このプロセスに使用できる下地材料となる事を見出した。上記係数Hは0.06以下であり、係数Hがゼロに近づく事は、固形分濃度の変化に対する粘度の(対数)変化がなくなることであり理想的であるが、実用的には $0.02 \leq H \leq 0.06$ である。

【0033】上記特性を有するポリマー溶液を基板に塗布し、その後の乾燥過程を経ても凹凸のない平坦な面を得る事が必要である。この係数Hは例えば固形分濃度8重量%程度から25重量%程度の25℃での粘度変化率をE型粘度計で実測することで、容易に割り出すことができる。

【0034】そして、これらプロセスに必要な下地材料の特性としては、ホールとトレンチを同時にエッチングにより作成する為に、ドライエッチング速度がレジストに比べて大きいことが必要である。反射防止膜材料等の下地材料では反射防止機能を付与する為に露光光を吸収できる様な吸光係数の大きな吸光部位(クロモフォア)を有している為に、一般的にドライエッチング速度が低い。この目的に使用する下地材料としては、ドライエッチング速度を向上させる為に、クロモフォアを含有しない材料が望ましい。

【0035】従って、このプロセスに必要な下地材料としての特性は、平坦化性が高いこと、及び大きなドライエッチング速度を有することである。そして、これらの

条件を満たす下地材料として、本願発明のギャップフィル材を見出した。

【0036】本願発明のリソグラフィー用ギャップフィル材 (Gap-Filling材) は、充填材或いは平坦化材として用いられる。

【0037】本願発明は、高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板にレジストを被覆しリソグラフィープロセスを利用して基板上に画像を転写する方法による半導体装置の製造において使用され、レジストを被覆する前の該基板に被覆して基板表面を平坦にするために用いる、ポリマー溶液を含有するギャップフィル材形成組成物である。

【0038】上記ポリマー溶液は、〔粘度 (mPa s) の対数変化〕／〔固形分濃度 (重量%) の変化〕で示される係数Hが0.06以下であり、且つ固形分濃度25重量%で測定した粘度が1〜80 mPa sの物性値を有するものである。

【0039】このポリマーは、重量平均分子量が500〜30000である事が好ましい。重量平均分子量が500未満では非結晶状態の膜を得ることが困難であり、更に焼成工程において昇華する可能性が高く、平坦な膜を得ることが難しいためである。また、重量平均分子量が30000を越える場合には上記の粘度条件を満たすポリマーは少ない。

【0040】ポリマー溶液の固形分は0.1〜30重量%、好ましくは0.1〜20重量%である。そして、本発明のギャップフィル材形成組成物は、ポリマー溶液に架橋剤や架橋触媒等を添加する事ができる。

【0041】ポリマー、架橋剤、及び架橋触媒等を加えた全固形分は0.1〜30重量%である。

【0042】しかし、基板にスピナーを用いて下地材料を塗布した後も、まだ下地材料がホール全体に充填されずに、ホール内部に空洞が残っている場合には下地材料の加熱硬化時に平坦化が必要がある。(第二段階の平坦化) 即ち、第二段目の平坦化は下地材料の加熱硬化時に固形分濃度の増大を遅延させることと、ポリマーのガラス転移温度以上の温度で加熱して下地材料に流動性を持たせる必要がある。

【0043】このような加熱条件では、ポリマー溶液を形成する溶媒 (s) がポリマーのガラス転移温度より高い沸点、好ましくは10℃以上高い沸点を有するものである。そしてその沸点は145〜220℃の範囲にあるものである。この高沸点溶媒 (s) を用いることにより、ベーク工程における溶媒揮発速度を小さくし、粘度上昇を遅くさせることが可能である。

【0044】これによりポリマーのガラス転移温度以上で加熱した時に、ポリマー溶液の流動化が起こり、ホール内部に残っていた空洞は完全に充填されると共に、塗布された下地材料全体が流動化されているために、ホール上部が該空洞の充填のために凹みを生じたとしても、

直ちに周囲から下地材料が流れ込み、基板上に形成された下地材料は平坦化される。

【0045】しかし、溶媒 (s) の沸点が高すぎても、ギャップフィル材として使用することはできない。これは、スピン塗布後の加熱硬化処理時に溶媒が揮発せず、ギャップフィル材中に残るためである。スピン塗布後の加熱硬化処理は通常は220℃以下で行われる。

【0046】本願発明のポリマー溶液に使用される溶媒 (s) は、上記145〜220℃の範囲にある高沸点溶媒を主成分とするものであるが、低沸点の溶媒の混入を妨げるものではない。しかし、全溶媒中に上記高沸点溶媒 (s) は重量で20%以上、好ましくは30重量%以上の割合で含有する必要がある。上記高沸点溶媒 (s) のみからなる溶媒を用いることもできるが、上記高沸点溶媒 (s) は全溶媒中で通常は20〜80重量%、好ましくは30〜80重量%の割合で使用する。

【0047】この割合が20重量%未満では焼成時に溶媒が全て揮発してしまうのでポリマーの流動性が低下するので、埋め込み性が低くなる。一方、80重量%を越える場合は塗布されたギャップフィル材組成物の表面性の点で問題がある。

【0048】そして、これらプロセスに必要な下地材料の特性としては、ホールとトレンチを同時にエッチングにより作成する為に、ドライエッチング速度がレジストに比べて大きいことが必要である。反射防止膜材料等の下地材料では反射防止機能を付与する為に露光光を吸収できる様な吸光係数の大きな吸光部位 (クロモフォア) を有している為に、一般的にドライエッチング速度が低い。この目的に使用する下地材料としては、ドライエッチング速度を向上させる為に、クロモフォアを含有しない材料が望ましい。

【0049】従って、このプロセスに必要な下地材料としての特性は、平坦化性が高いこと、及び大きなドライエッチング速度を有することである。そして、これらの条件を満たす下地材料として、本願発明のギャップフィル材を見出した。

【0050】本願発明は、高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板にレジストを被覆しリソグラフィープロセスを利用して基板上に画像を転写する方法による半導体装置の製造において使用され、レジストを被覆する前の該基板に被覆して基板表面を平坦にするために用いる。また基板から脱離する低分子化合物を閉じ込めるために用いることもできる。

【0051】ポリマー溶液の固形分は0.1〜30重量%、好ましくは0.1〜20重量%である。そして、本発明のギャップフィル材形成組成物は、ポリマー溶液に架橋剤や架橋触媒等を添加する事ができる。

【0052】ポリマー、架橋剤、及び架橋触媒等を加えた全固形分は0.1〜30重量%である。

【0053】本発明のリソグラフィー用ギャップフィル

材形成組成物としては、架橋反応基を含有するポリマー、少なくとも2個の架橋形成官能基をもつ架橋剤、架橋触媒、溶媒、および必要に応じてその他の添加物から形成される。

【0054】本発明に用いるポリマーとしては、架橋反応基であるヒドロキシル基を少なくとも繰り返し単位当たり1つ以上含有するポリマーが挙げられる。例えば、アクリル酸類、ヒドロキシアルキルアクリレート類、ヒドロキシアルキルメタクリレート類、スチレン類、セルロース類、クロトン酸などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物を重合して得られる熱可塑性ポリマー、または熱硬化性フェノール樹脂等が挙げられる。

【0055】以下に、アクリル酸類、ヒドロキシアルキルアクリレート類、ヒドロキシアルキルメタクリレート類、スチレン類、セルロース類、クロトン酸類、及びフェノール樹脂などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物を挙げる。

【0056】アクリル酸類としては、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【0057】ヒドロキシアルキルアクリレート類としては、炭素数1から10個の側鎖アルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートが挙げられる。例えば、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、及びヒドロキシブチルアクリレート等である。

【0058】ヒドロキシアルキルメタクリレート類としては、炭素数1から10個の側鎖アルキル基を有するヒドロキシアルキルメタクリレートが挙げられる。例えば、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、及びヒドロキシブチルメタクリレート等である。

【0059】スチレン類としては、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシプロモスチレン、及びカルボキシスチレン等が挙げられる。

【0060】セルロース類としては、セルロース、セルロースアセテート、セルロースナイトレート、チトサン等が挙げられる。

【0061】クロトン酸類としては、炭素数1から10個のアルキル基を有するクロトン酸が挙げられる。例えば、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート、及びブチルクロトネートである。

【0062】フェノール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒存在下で重縮合して得られる。この際使用されるフェノール類としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、

3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、ビロガロール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、ビスフェノールA、ジヒドロキシ安息香酸エステル、*o*-ニトロフェノール、*m*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール等を挙げることができる。これらの化合物のうち*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール等が好ましい。

【0063】また、上記フェノール類と重縮合するアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*o*-エチルベンズアルデヒド、*m*-エチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ノルマルブチルアルデヒド、フルフラール、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド等を挙げることができる。これらのうち、特にホルムアルデヒドが好ましい。

【0064】本発明の高分子には、上記ポリマー以外に非架橋性のモノマーを共重合することも可能であり、これによりドライエッチング速度、反射率等の微調整が行える。このような共重合モノマーとしては以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0065】アクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素原子数が1~10のアルキルアクリレートが挙げられる。

【0066】メタクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素原子数が1~10のアルキルメタクリレートが挙げられる。

【0067】アクリルアミド類としては、アクリルアミドや、*N*-アルキルアクリルアミド、*N*-アリールア

リルアミド、N、N-ジアルキルアクリルアミド、N、N-アリールアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなどが挙げられる。

【0068】メタクリルアミド類としては、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N-アリールメタクリルアミド、N、N-ジアルキルメタクリルアミド、N、N-ジアリールメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。

【0069】ビニルエーテル類としては、例えばアルキルビニルエーテル、ビニルアリールエーテル等が挙げられる。

【0070】ビニルエステル類としては、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート等が挙げられる。

【0071】スチレン類としては、例えばスチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲンスチレン等が挙げられる。

【0072】クロトン酸エステル類としては、例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネート等のクロトン酸アルキルが挙げられる。

【0073】また、イタコン酸ジアルキル類、マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等が挙げられる。その他、一般的には、架橋反応基であるヒドロキシ基を少なくとも繰り返し単位当たり1つ以上含有するポリマーと共重合可能である付加重合性不飽和化合物であれば用いる事が出来る。

【0074】本発明におけるポリマーは、ランダム重合体、ブロック重合体あるいはグラフト重合体のいずれであってもよい。本発明の反射防止膜を形成するポリマーは、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの方法により合成することができる。その形態は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合など種々の方法が可能である。

【0075】本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物の固形分は、0.1～30重量%である。そして、上記樹脂の含有量としては、全組成物100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは0.1～20重量部である。

【0076】本願発明に用いる好ましいポリマーは、式(1)で表される繰り返し単位を少なくとも有する。上記ポリマーは、式(1)の繰り返し単位を必須とし、式(1)からなるホモポリマー若しくはその誘導体、又は式(1)と共重合可能な数種のコポリマーからなる。

【0077】そして、上記ポリマーは、式(1)の繰り返し単位を有する単体重合体、又は式(1)で表される

繰り返し単位と芳香族部分又はカルボン酸エステル部分を側鎖に含む繰り返し単位とを有する共重合体である。

【0078】芳香族部分とは、例えばベンゼン環、或いは置換基を有するベンゼン環が挙げられる。カルボン酸エステル部分とはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル等が挙げられる。

【0079】上記のギャップフィル材を形成するポリマーの分子量は、使用する塗布溶剤、溶液粘度、膜形状などにより変動するが、重量平均分子量として1000～100000、好ましくは1000～60000、さらに好ましくは1000～30000である。

【0080】本願発明のギャップフィル材形成組成物に用いられるポリマーは、より具体的には上記式(2)乃至式(7)で示される群から選ばれる少なくとも一種のポリマーを用いる事が好ましい。

【0081】式(2)のポリマーは、p-ビニルフェノールを重合して得られるホモポリマーである。

【0082】式(2)のポリマーの合成は、常法によって得られる。例えば、p-ヒドロキシスチレンモノマーがアロピレングリコールに溶解した溶液(LANCASTER製品)中に窒素を30分ながした。その反応液を70℃に保ちながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルAIBN(純正化学(株)製品)を添加し、窒素雰囲気下で48時間攪拌することにより、得られる。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより、粉体として回収できる。

【0083】式(2)のポリマーの重量平均分子量は、1000～100000、好ましくは1000～60000、さらに好ましくは1000～30000である。また、式(2)のポリマーは市販品としても入手する事が可能である。

【0084】式(3)のポリマーは、p-ビニルフェノールの1ユニット当たり、平均して1.5個の臭素原子がp-ビニルフェノールのベンゼン環のオルト位及び/又はメタ位の水素原子に置き換わったものである。式(3)のポリマーを得る方法として、式(2)で得られたポリマーを臭素化する方法が挙げられる。以下に、合成例を示すが、本発明の内容がこれに限定されるものではない。例えば、式(2)で得られたポリp-ビニルフェノールを四塩化炭素、または二硫化炭素に溶解させた後、溶液中に窒素を30分ながした。その溶液を室温で、臭素を添加し、5時間攪拌することにより、得られる。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより、粉体として回収できる。

【0085】式(3)のポリマーの重量平均分子量は、1000～100000、好ましくは1000～60000、さらに好ましくは1000～30000である。また、式(3)のポリマーは市販品としても入手する事が可能である。

リルアミド、N、N-ジアルキルアクリルアミド、N、N-アリールアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなどが挙げられる。

【0068】メタクリルアミド類としては、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N-アリールメタクリルアミド、N、N-ジアルキルメタクリルアミド、N、N-ジアリールメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。

【0069】ビニルエーテル類としては、例えばアルキルビニルエーテル、ビニルアリールエーテル等が挙げられる。

【0070】ビニルエステル類としては、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート等が挙げられる。

【0071】スチレン類としては、例えばスチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲンスチレン等が挙げられる。

【0072】クロトン酸エステル類としては、例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネート等のクロトン酸アルキルが挙げられる。

【0073】また、イタコン酸ジアルキル類、マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等が挙げられる。その他、一般的には、架橋反応基であるヒドロキシ基を少なくとも繰返し単位当たり1つ以上含有するポリマーと共重合可能である付加重合性不飽和化合物であれば用いる事が出来る。

【0074】本発明におけるポリマーは、ランダム重合体、ブロック重合体あるいはグラフト重合体のいずれであってもよい。本発明の反射防止膜を形成するポリマーは、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの方法により合成することができる。その形態は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合など種々の方法が可能である。

【0075】本発明のリソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物の固形分は、0.1~30重量%である。そして、上記樹脂の含有量としては、全組成物100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは0.1~20重量部である。

【0076】本願発明に用いる好ましいポリマーは、式(1)で表される繰返し単位を少なくとも有する。上記ポリマーは、式(1)の繰返し単位を必須とし、式(1)からなるホモポリマー若しくはその誘導体、又は式(1)と共重合可能な数種のコポリマーからなる。

【0077】そして、上記ポリマーは、式(1)の繰返し単位を有する単独重合体、又は式(1)で表される

繰返し単位と芳香族部分又はカルボン酸エステル部分を側鎖に含む繰返し単位とを有する共重合体である。

【0078】芳香族部分とは、例えばベンゼン環、或いは置換基を有するベンゼン環が挙げられる。カルボン酸エステル部分とはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル等が挙げられる。

【0079】上記のギャップフィル材を形成するポリマーの分子量は、使用する塗布溶剤、溶液粘度、膜形状などにより変動するが、重量平均分子量として1000~100000、好ましくは1000~60000、さらに好ましくは1000~30000である。

【0080】本願発明のギャップフィル材形成組成物に用いられるポリマーは、より具体的には上記式(2)乃至式(7)で示される群から選ばれる少なくとも一種のポリマーを用いる事が好ましい。

【0081】式(2)のポリマーは、p-ビニルフェノールを重合して得られるホモポリマーである。

【0082】式(2)のポリマーの合成は、常法によって得られる。例えば、p-ヒドロキシスチレンモノマーがプロピレングリコールに溶解した溶液(LANCASTER製品)中に窒素を30分ながした。その反応液を70℃に保ちながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルAIBN(純正化学(株)製品)を添加し、窒素雰囲気下で48時間攪拌することにより、得られる。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより、粉体として回収できる。

【0083】式(2)のポリマーの重量平均分子量は、1000~100000、好ましくは1000~60000、さらに好ましくは1000~30000である。また、式(2)のポリマーは市販品としても入手する事が可能である。

【0084】式(3)のポリマーは、p-ビニルフェノールの1ユニット当たり、平均して1.5個の臭素原子がp-ビニルフェノールのベンゼン環のオルト位及び/又はメタ位の水素原子に置き換わったものである。式(3)のポリマーを得る方法として、式(2)で得られたポリマーを臭素化する方法が挙げられる。以下に、合成例を示すが、本発明の内容がこれに限定されるものではない。例えば、式(2)で得られたポリp-ビニルフェノールを四塩化炭素、または二硫化炭素に溶解させた後、溶液中に窒素を30分ながした。その溶液を室温で、臭素を添加し、5時間攪拌することにより、得られる。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより、粉体として回収できる。

【0085】式(3)のポリマーの重量平均分子量は、1000~100000、好ましくは1000~60000、さらに好ましくは1000~30000である。また、式(3)のポリマーは市販品としても入手する事が可能である。

れる。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより、粉体として回収できる。

【0097】式(7)のポリマーの重量平均分子量は、1000~100000、好ましくは1000~60000、さらに好ましくは1000~30000である。また、式(7)のポリマーは市販品としても入手する事が可能である。

【0098】本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物は、上記式(1)~(7)のポリマーを溶媒に溶解し、必要に応じて架橋剤やその他の添加剤を添加して形成される。

【0099】上記の好ましいポリマーとしては、ポリp-ビニルフェノール、ポリp-ビニルフェノールの臭素化物、p-ビニルフェノールとスチレンとの共重合体、p-ビニルフェノールとメタクリル酸メチルとの共重合体、p-ビニルフェノールとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとの共重合体、及びp-ビニルフェノールとアクリル酸ブチルとの共重合体等が例示されるが、これらポリマーのガラス転移温度は100~170℃である。

【0100】本発明のギャップフィル材形成組成物は、固形分として0.1~50重量%、好ましくは0.1~30重量%である。そして、上記ポリマーの含有量としては、全固形分に対して30~99重量%、好ましくは50~90重量%である。

【0101】本願発明のリソグラフィー用ギャップフィル材は、少なくとも2個の架橋形成官能基をもつ架橋剤を含有する事ができる。その架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系、エポキシ基を含有するポリマー系等が挙げられる。好ましくは、メトキシメチル化グリコウリル、またはメトキシメチル化メラミンなどの化合物であり、特に好ましくは、テトラメトキシメチルグリコウリル、またはヘキサメトキシメチロールメラミンである。架橋剤の添加量は、使用する塗布溶媒、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、全組成物100重量部に対して0.001~20重量部、好ましくは0.01~10重量部、さらに好ましくは0.1~5.0重量部である。

【0102】本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物は、架橋触媒を添加する事が出来る。その架橋触媒としては、架橋反応の進行を制御できる化合物であり、熱により酸を発生する化合物、光により酸を発生する化合物等が挙げられる。好ましくは、p-トルエンスルホン酸、またはピリジウムp-トルエンスルホン酸などの化合物である。架橋触媒の添加量は、使用する塗布溶媒、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、架橋剤の添加量100重量部に対して0.01~30重量部、好ましくは0.1~30重量部、さらに好ましくは0.5~20重量部である。

【0103】本発明で、上記ポリマーを溶解させる溶媒

としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、シクロヘキサノン等を用いることができる。これらの有機溶媒は単独で、または2種以上の組合せで使用される。

【0104】これら溶媒の中でも上記ポリマーのガラス転移温度より高い沸点を有する溶媒(s)を選択する必要がある。特にポリマーのガラス転移温度より10℃以上高い沸点を有する溶媒(s)であることが好ましい。また、基板に本願ギャップフィル材を塗布し乾燥と焼成を行う上で、それら乾燥及び焼成温度を考慮してこれら溶媒の沸点は145~220℃の範囲にあることが好ましい。また、溶媒の蒸気圧が20℃において933Pa(=7mmHg)以下であることが好ましい。

【0105】上記溶媒の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、乳酸ブチル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられ、中でも乳酸ブチル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はこれらの混合物が上記溶媒(s)として好ましい。

【0106】さらに、本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物には、上記以外に必要に応じて更なるレオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤などを添加することができる。

【0107】レオロジー調整剤は、主にリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物の流動性を向上させ、特にベーク工程において、ホール内部へのリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物の充填性を高めるための目的で添加される。具体例としては、ジメチルフタレー

ト、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノーマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノーマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、またはノーマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物100重量部に対して通常30重量部未満の割合で配合される。

【0108】接着補助剤は、主に基板あるいはレジストとリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N、N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾールチオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。これらの接着補助剤は、リソグラフィー用ギャップフィル材形成全組成物100重量部に対して通常5重量部未満、好ましくは2重量部未満の割合で配合される。

【0109】本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物には、ピンホールやストレーション等の発生がなく、表面むらに対する塗布性をさらに向上させるために、界面活性剤を配合することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアarylエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリ

オキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップEF301、EF303、EF352

(株)トーケムプロダクツ製)、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)等を上げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の全組成物100重量部当たり通常0.2重量部以下、好ましくは0.1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

【0110】本発明におけるリソグラフィー用ギャップフィル材の上層に塗布されるレジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用でき、ノボラック樹脂、または1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーとからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とからなる化学増幅型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とからなる化学増幅型レジストなどがあり、例えば、シプレー社製、商品名APEX-Eが挙げられる。

【0111】本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を使用して形成したリソグラフィー用ギャップフィル材を有するポジ型フォトリソレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコー

ルアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、アニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第4級アンモニウム塩、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリンである。

【0112】本願発明では、下記(A)工程、(B)工程及び(C)工程：

(A)工程：高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板に、上記ポリマー溶液を含有するギャップフィル材形成組成物を塗布し、乾燥することにより該基板上に平坦化された充填層を形成する工程、

(B)工程：レジストを塗布し乾燥する工程、及び

(C)工程：露光、現像、及びエッチングする工程、よりなり基板上に画像を転写し集積回路素子を形成して半導体装置が製造できる。

【0113】そして、(A)工程のギャップフィル材による充填層を形成する前又は後に、反射防止膜を形成することができる。

【0114】より具体的には、本発明のレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、シリコンナイトライド被膜、ガラス基板、ITO基板などの透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法によりリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を塗布後、焼成して硬化させリソグラフィー用ギャップフィル材を作成する。ここで、ギャップフィル材の膜厚としては0.01～3.0 μ mが好ましい。また塗布後ベークする条件としては60～250℃で0.3～120分間である。その後、反射防止防止膜を被覆し、焼成して硬化させ反射防止膜を形成する。その後、フォトレジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを得ることができる。必要に応じて温度が相違する2段のベーク、並びに露光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行うこともできる。

【0115】また、レジストパターンを得る別方法として、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、シリコンナイトライド被膜、ガラス基板、ITO基板などの透明基板）上に、無機物からなる反射防止膜を例えばCVD法で形成し、その上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法によりリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を塗布後、焼成して硬化させリソグラフィー用ギャップフィル材を作成する。ここで、ギャップフィル材の膜厚としては0.01～3.0 μ mが好ましい。また塗布後ベーク

する条件としては60～250℃で0.3～120分間である。その後、フォトレジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを得ることができる。必要に応じて温度が相違する2段のベーク、並びに露光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行うこともできる。

【0116】本発明において、重量平均分子量500～30000のポリマー、または固形分濃度が25重量%であるギャップフィル材形成組成物において、その溶液粘度が80mPa・s以下であるポリマーを用いることにより、高平坦化を有すると共に、反射防止膜に用いられる様な吸光性を付与する為に導入される芳香環状炭素原子の導入量が抑制されているため、大きなドライエッチング速度を実現することができる。これにより上層に被覆されるフォトレジスト、場合によっては反射防止膜に比べて、大きなドライエッチング性を有するので、レジストの膜厚を薄膜化することができ、基板に精密な画像を転写する事が出来る。なお、本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材をより平坦化性の優れたものにする場合には、ポリマーのガラス転移温度(T_g)を少し低くして、ベーク時に流動性を持たせ、完全に固まった後ではレジスト溶媒に対し不溶となるようにする方法が挙げられる。このためには、ポリマーの架橋点を少し減らすことが方法として考えられる。このような平坦化の機能を達成するには、ポリマーの重合度、組成物中での架橋点を有するポリマーの濃度、全固形分中で架橋点を有するポリマーの割合、及び添加成分の選択など種々の方法が考えられる。

【0117】

【実施例】合成例1

プロピレングリコール中に10重量%の固形分濃度でp-ビニルフェノールモノマーが溶解した溶液（LANCASTER 製品）300gに、スチレンモノマー（東京化成製品）11gを溶解させた後、反応液中に窒素を30分ながした。反応液を70℃に保ちながら重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルAIBN（純正化学（株）製品）0.7gを添加し、窒素雰囲気下で撹拌した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより得られた沈降物をろ過し、乾燥することにより粉体として得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は3000であった。収率60%。

【0118】得られたポリマーの構造はp-ビニルフェノールとスチレンとがモル比で70：30の割合で共重合したものであった。

【0119】また、得られたp-ビニルフェノールとスチレンの共重合体高分子1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル3gに溶解させ25重量%の溶液を調整した。そのポリマー溶液を、E型回転粘度計により

測定した25℃での粘度は、15 mPa sであった。

【0120】そして〔粘度(mPa s)の対数変化〕／〔固形分濃度(重量%)の変化〕で示される係数Hが、溶液の温度25℃、固形分濃度8.3～25重量%の測定条件で、0.041であった。

【0121】合成例2

プロピレングリコール中に10重量%の固形分濃度でp-ビニルフェノールモノマーが溶解した溶液(LANCASTER 製品)100gにメチルメタクリレート(純正化学製品)8.5gを溶解させた後、反応液中に窒素を30分ながした。反応液を70℃に保ちながら重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルAIBN(純正化学(株)製品)0.7gを添加し、窒素雰囲気下で撹拌した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより得られた沈降物をろ過し、乾燥することにより粉体として得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は5300であった。

【0122】得られたポリマーの構造はp-ビニルフェノールとメチルメタクリレートとがモル比で49:51の割合で共重合したものであった。このポリマーのガラス転移温度は135℃であった。

【0123】また、得られたp-ビニルフェノールとメチルメタクリレートとの共重合体高分子1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル3gに溶解させ25重量%の溶液を調整した。そのポリマー溶液を、E型回転粘度計により測定した25℃での粘度は、20 mPa sであった。

【0124】そして〔粘度(mPa s)の対数変化〕／〔固形分濃度(重量%)の変化〕で示される係数Hが、溶液の温度25℃、固形分濃度8.3～25重量%の測定条件で、0.046であった。

【0125】合成例3

アクリル酸(純正化学 製品)20gをプロピレングリコールモノメチルエーテル100gに溶解させた後、反応液中に窒素を30分ながした。その反応液を60℃に保ちながら重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルAIBN(純正化学(株)製品)0.2gと、連鎖移動剤として1-ドデカンチオール(関東化学(株)製品)0.04gを添加し、窒素雰囲気下で撹拌した。24時間撹拌後、重合停止剤として4-メトキシフェノール(東京化成(株)製品)0.03gを添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより得られた沈降物をろ過し、乾燥することにより粉体として得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は19000であった。

【0126】得られたポリマーはポリアクリル酸であった。

【0127】また、得られたポリアクリル酸1gを、プ

ロピレングリコールモノメチルエーテル3gに溶解させ25重量%の溶液を調整した。そのポリマー溶液を、E型回転粘度計により測定した25℃での粘度は、98 mPa sであった。

【0128】そして〔粘度(mPa s)の対数変化〕／〔固形分濃度(重量%)の変化〕で示される係数Hが、溶液の温度25℃、固形分濃度8.3～25重量%の測定条件で、0.069であった。

【0129】合成例4

ヒドロキシプロピルメタクリレート(純正化学(株)製品)30gをプロピレングリコールモノメチルエーテル120gに溶解させた後、反応液中に窒素を30分ながした。その反応液を70℃に保ちながら重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルAIBN(純正化学(株)製品)0.03gを添加し、窒素雰囲気下で撹拌した。24時間撹拌後、重合停止剤として4-メトキシフェノール(東京化成(株)製品)0.04gを添加した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は130000であった。溶液中の固形分は23%であった。

【0130】得られたポリマーはポリヒドロキシプロピルメタクリレートであった。

【0131】また、上記のポリヒドロキシプロピルメタクリレートの溶液を、蒸留水中に再沈することにより沈降物が得られた。その後、沈降物をろ過し、乾燥することにより粉体として得た。ポリヒドロキシプロピルメタクリレート1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル3gに溶解させ25重量%の溶液を調整した。そのポリマー溶液を、E型回転粘度計により測定した25℃での粘度は、225 mPa sであった。

【0132】そして〔粘度(mPa s)の対数変化〕／〔固形分濃度(重量%)の変化〕で示される係数Hが、溶液の温度25℃、固形分濃度8.3～25重量%の測定条件で、0.079であった。

【0133】実施例1

上記合成例1で得たp-ビニルフェノールとスチレンの共重合体高分子20gに、テトラメトキシメチルグリコールウリル3.0gとパラトルエンスルホン酸0.02gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル173g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート75gに溶解させ8.5%溶液とした後、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、リソグラフィー用ギャップフィルム材形成組成物を調製した。

【0134】実施例2

上記合成例1で得たパラビニルフェノールとスチレンの共重合体高分子20gに、ヘキサメトキシメチロールメラミン4.0gとパラトルエンスルホン酸0.04gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル190g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルア

セテート83gに溶解させ8.1%溶液とした後、孔径0.05 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0135】実施例3

式(3)に相当する市販のポリパラビニルフェノールの臭化物(丸善石油化学(株)、商品名マルカリンカーMB)40gに、テトラメトキシメチルグリコールウリル4.0gとパラトルエンスルホン酸0.02gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル229g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100gに溶解させ11.8%溶液とした後、孔径0.05 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。得られた溶液のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は6000であった。

【0136】実施例4

式(3)に相当する市販のポリパラビニルフェノールの臭化物(丸善石油化学(株)、商品名マルカリンカーMB)40gに、ヘキサメトキシメチロールメラミン4.0gとパラトルエンスルホン酸0.02gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル234g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート102gに溶解させ11.8%溶液とした後、孔径0.05 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。得られた溶液のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は6000であった。

【0137】比較例1

市販のポリエチレングリコール(純正化学(株)、商品名ポリエチレングリコール2000)40gに、テトラメトキシメチルグリコールウリル14.2gとパラトルエンスルホン酸1.42gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル457g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート229gに溶解させ6.8%溶液とした後、孔径0.05 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0138】実施例1~4、及び比較例1で得た溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間加熱し、リソグラフィー用ギャップフィル材(膜厚0.22 μ m)を形成した。

このリソグラフィー用ギャップフィル材をレジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

【0139】実施例1~4、及び比較例1で得た溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間加熱し、リソグラフィー用ギャップフィル材(膜厚0.22 μ m)を形成し、その膜厚を測定した。このリソグラフィー用ギャップフィル材の上層に、市販のレジスト溶液(シプレー社 商品名APEX-E等)をスピナーにより塗布した。ホットプレート上で90℃1分間加熱し、レジストを露光後、ポストイクスポージャベークを90℃1.5分間行った。レジストを現像させた後、リソグラフィー用ギャップフィル材の膜厚を測定し、実施例1~4、及び比較例1で得たリソグラフィー用ギャップフィル材とレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

【0140】上記で得られたリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を、スピナーにより、ホール(直径0.25 μ m、深さ0.9 μ m)を有するシリコンウエハー基板上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間加熱し、リソグラフィー用ギャップフィル材(膜厚約0.24 μ m)を形成した。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、実施例1~4、及び比較例1で得たリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を塗布したホールを有するシリコンウエハー基板の断面形状を観察することにより、リソグラフィー用ギャップフィル材の平坦化度を評価した。平坦化度は、式(1)に従い求めた。基板上のホールを、完全に平坦化できたときの平坦化度は100%である。

【0141】平坦化度 = $\{1 - (\text{ホール中心部でのリソグラフィー用ギャップフィル材の凹み深さ} a) / (\text{ホールの深さ} b)\} \times 100$

使用した基板は図1に示すようなホールのIsoとDenseパターンを有するシリコンウエハー基板である。Isoパターンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が、当該ホールの直径の3倍であるパターンである。また、Denseパターンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が、当該ホールの直径の1倍であるパターンである。ホールの深さは0.9 μ mであり、ホールの直径は0.25 μ mである。

【0142】

【表1】

表1

| 膜厚(単位: nm) | | | 平坦化率(単位: %) | | |
|------------|-------|------|-------------|-------|------|
| Iso | Dense | Bias | Iso | Dense | Bias |

| | | | | | | |
|------|-----|-----|-----|----|----|----|
| 実施例1 | 190 | 80 | 110 | 98 | 93 | 5 |
| 実施例2 | 200 | 100 | 100 | 96 | 91 | 5 |
| 実施例3 | 180 | 90 | 90 | 98 | 94 | 4 |
| 実施例4 | 180 | 100 | 80 | 89 | 81 | 8 |
| 比較例1 | 200 | 80 | 120 | 84 | 53 | 31 |

実施例1～4のリソグラフィー用ギャップフィル材の平坦化率は、比較例1に比較して大きく、特に条件の厳しいDenseパターンでの平坦化性に優れる。またさらに、実施例1～4のリソグラフィー用ギャップフィル材は、Iso部とDense部において小さい膜厚差を有していることが分かる。これは、ホール基板上の単位面積当たりのホールの数（ホール密度）が、Iso部に比べ大きいDense部においても、それら多数のホールへギャップフィル材形成組成物の溶液がスムーズに流れ込み、一定の膜厚が得られるためであり、その結果、Iso部とDense部の膜厚差が小さく、かつ平坦化率が大きくなったものと考えられる。

【0143】実施例5

上記合成例1で得たp-ビニルフェノールとスチレンの共重合体高分子20gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル3.0gと、架橋触媒としてバタールエンズルホン酸0.02gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル173g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート75gに溶解させ8.5重量％の溶液とした後、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0144】実施例6

上記合成例1で得たパラビニルフェノールとスチレンの共重合体高分子20gに、架橋剤としてヘキサメトキシメチロールメラミン4.0gと、架橋触媒としてバタールエンズルホン酸0.04gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル190g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート83gに溶解させ8.1重量％の溶液とした後、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0145】実施例7

上記合成例2で得たp-ビニルフェノールとメチルメタクリレートの共重合体高分子20gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル4.0gと、架橋触媒としてバタールエンズルホン酸0.08gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル186.0g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート75gに溶解させ8.5重量％の溶液とした後、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0146】実施例8

式(3)に相当する市販のポリパラビニルフェノールの臭化物（丸善石油化学（株）、商品名マルカリンカーMB）40gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル4.0gと、架橋触媒としてバタールエンズルホン酸0.02gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル229g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100gに溶解させ11.8重量％の溶液とした後、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。得られた溶液のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は6000であった。

【0147】また、マルカリンカーMB1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル3gに溶解させ25重量％溶液を調整した。そのポリマー溶液を、E型回転粘度計により測定した25℃での粘度は、7.6mPa sであった。

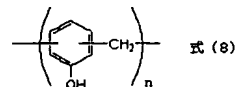
【0148】そして〔粘度（mPa s）の対数変化〕／〔固形分濃度（重量％）の変化〕で示される係数Hが、溶液の温度25℃、固形分濃度8.3～25重量％の測定条件で、0.029であった。

【0149】実施例9

式(8)に相当するノボラック型フェノール樹脂（群衆化学工業（株）、商品名レジトップ PSM-4326）40gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル14.1gと、硬化剤としてバタールエンズルホン酸1.4gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル371g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート159gに溶解させ9.5重量％溶液とした後、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0150】

【化15】



【0151】また、レジトップ PSM-4326の1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル3gに溶解させ25重量％の溶液を調整した。そのポリマー溶液を、E型回転粘度計により測定した25℃での粘度は、31.9mPa sであった。

【0152】そして〔粘度（mPa s）の対数変化〕／

〔固形分濃度（重量％）の変化〕で示される係数Hが、溶液の温度25℃、固形分濃度8.3～25重量％の測定条件で、0.053であった。

【0153】比較例2上記合成例3で得たポリアクリル酸40gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル14.1gと、硬化剤としてパラトルエンスルホン酸1.4gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル371g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート159gに溶解させ9.5重量％の溶液とした後、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0154】比較例3上記合成例4で得たポリヒドロキシプロピルメタクリレート40gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル14.1gと、硬化剤としてパラトルエンスルホン酸1.4gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル371g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート159gに溶解させ9.5重量％の溶液とした後、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0155】実施例5～9、及び比較例2～3で得た溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間加熱し、リソグラフィー用ギャップフィル材（膜厚0.22μm）を形成した。このリソグラフィー用ギャップフィル材をレジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

【0156】また、実施例5～9、及び比較例2～3で得た溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間加熱し、リソグラフィー用ギャップフィル材（膜厚0.22μm）を形成し、その膜厚を測定した。このリソグラフィー用ガ

ャップフィル材の上層に、市販のレジスト溶液（シプレー社 商品名APEX-E等）をスピナーにより塗布した。ホットプレート上で90℃1分間加熱し、レジストを露光後、ポストイクスポーズバークを90℃1.5分間行った。レジストを現像させた後、リソグラフィー用ギャップフィル材の膜厚を測定し、実施例5～9、及び比較例2～3で得たリソグラフィー用ギャップフィル材とレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

【0157】上記で得られたリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を、スピナーにより、ホール（直径0.25μm、深さ0.9μm）を有するシリコンウエハー基板上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間加熱し、リソグラフィー用ギャップフィル材（膜厚約0.23μm）を形成した。走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、実施例5～9、及び比較例2～3で得たリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を塗布したホールを有するシリコンウエハー基板の断面形状を観察することにより、リソグラフィー用ギャップフィル材の平坦化度を評価した。平坦化度は、下記式に従い求めた。基板上のホールを、完全に平坦化できたときの平坦化度は100％である。

【0158】平坦化度＝〔1－（ホール中心部でのリソグラフィー用ギャップフィル材の凹み深さa）／（ホールの深さb）〕×100

使用した基板は図1に示すようなホールのIsoとDenseパターンを有するシリコンウエハー基板である。Isoパターンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が、当該ホールの直径の3倍であるパターンである。また、Denseパターンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が、当該ホールの直径の1倍であるパターンである。ホールの深さは0.9μmであり、ホールの直径は0.25μmである。

【0159】

【表2】

表2

| | 係数H | ポリマー溶液粘度 (単位：mPa・s) | 平坦化率（単位：％） | | |
|------|-------|------------------------|------------|-------|------|
| | | | Iso | Dense | Bias |
| 実施例5 | 0.041 | 15 | 98 | 93 | 5 |
| 実施例6 | 0.041 | 15 | 96 | 91 | 5 |
| 実施例7 | 0.046 | 21 | 98 | 97 | 1 |
| 実施例8 | 0.029 | 8 | 98 | 94 | 4 |
| 実施例9 | 0.053 | 32 | 89 | 84 | 5 |
| 比較例2 | 0.069 | 98 | 88 | 72 | 15 |
| 比較例3 | 0.079 | 225 | 82 | 51 | 31 |

実施例5～9のリソグラフィー用ギャップフィル材の平

坦化率は、比較例2～3に比較して大きく、特にDense

パターンでの平坦化性に優れる。これは、ギャップフィル材形成組成物の低粘度化に従い、スピン及びベーク工程での溶液の流動性が大きくなることに起因していると考えられる。

【0160】本実験で用いたホール基板（直径0.25 μm 、深さ0.9 μm ）上に、リソグラフィー用ギャップフィル材を膜厚約0.23 μm で形成する条件において、（固形分濃度が25重量%で測定して）その溶液粘度が80mPa s以下であるギャップフィル材形成組成物が優れる。

【0161】実施例10

上記合成分2で得たp-ビニルフェノールとメチルメタクリレート（共重合体高分子20gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル4.0gと、架橋触媒としてパラトルエンスルホン酸0.08gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点：121℃）38.5g、及びプロピレングリコールモノブチルエーテル（沸点：170.1℃）38.5gに溶解させ8.5重量%の溶液とした後、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0162】実施例11

上記合成分2で得たp-ビニルフェノールとメチルメタクリレート（共重合体高分子20gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル4.0gと、架橋触媒としてパラトルエンスルホン酸0.08gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル38.5g、及び乳酸ブチル（沸点：187℃）38.5gに溶解させ8.5重量%の溶液とした後、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0163】実施例12

上記合成分2で得たp-ビニルフェノールとメチルメタクリレート（共重合体高分子20gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル4.0gと、架橋触媒としてパラトルエンスルホン酸0.08gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル38.5g、及びジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点：194.2℃）38.5gに溶解させ8.5重量%の溶液とした後、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0164】実施例13

上記合成分2で得たp-ビニルフェノールとメチルメタクリレート（共重合体高分子20gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル4.0gと、架橋触媒としてパラトルエンスルホン酸0.08gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル38.5

g、及びシクロヘキサノン（沸点：155.7℃）38.5gに溶解させ8.5重量%の溶液とした後、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0165】実施例14

上記合成分2で得たp-ビニルフェノールとメチルメタクリレート（共重合体高分子20gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル4.0gと、架橋触媒としてパラトルエンスルホン酸0.08gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル38.5g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点：146℃）38.5gに溶解させ8.5重量%の溶液とした後、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0166】比較例4

上記合成分2で得たp-ビニルフェノールとメチルメタクリレート（共重合体高分子20gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル4.0gと、架橋触媒としてパラトルエンスルホン酸0.08gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル38.5g、及びテトラヒドロフラン（沸点：65℃）38.5g溶解させ8.5重量%の溶液とした後、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0167】比較例5

上記合成分2で得たp-ビニルフェノールとメチルメタクリレート（共重合体高分子20gに、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル4.0gと、架橋触媒としてパラトルエンスルホン酸0.08gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル38.5g、及びエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：82.5℃）38.5g溶解させ8.5重量%の溶液とした後、孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

【0168】実施例10～14、及び比較例4～5で得た溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間加熱し、リソグラフィー用ギャップフィル材（膜厚0.22 μm ）を形成した。このリソグラフィー用ギャップフィル材をレジストに使用する溶媒、例えば乳酸エチル、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶媒に不溶であることを確認した。

【0169】また、実施例10～14、及び比較例4～5で得た溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間加熱し、リソグラフィー用ギャップフィル材（膜厚0.22 μm

m)を形成し、その膜厚を測定した。このリソグラフィー用ギャップフィル材の上層に、市販のレジスト溶液（シプレー社 商品名APEX-E等）をスピナーにより塗布した。ホットプレート上で90℃1分間加熱し、レジストを露光後、ポストイクスボージャベークを90℃1.5分間行った。レジストを現像させた後、リソグラフィー用ギャップフィル材の膜厚を測定し、実施例10～14、及び比較例4～5で得たリソグラフィー用ギャップフィル材とレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

【0170】上記で得られたリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を、スピナーにより、ホール（直径0.35μm、深さ1.0μm）を有するシリコンウエハー基板上に塗布した。ホットプレート上で205℃1分間加熱し、リソグラフィー用ギャップフィル材（膜厚約0.22μm）を形成した。走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、実施例10～14、及び比較例4～5で得たリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を塗布したホールを有するシリコンウエハー基板の断面形状を観察することにより、リソグラフィー用ギャップフィル材の平坦化度を評価した。平坦化度は、下記式に従い求めた。基板上的ホールを、完全に平坦化できたときの平坦化度は100%である。

【0171】平坦化度＝〔1－（ホール中心部での反射防止膜の凹み深さa）／（ホールの深さb）〕×100
使用した基板は図1に示すようなホールのIsoとDenseパターンを有するシリコンウエハー基板である。Isoパターンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が、当該ホールの直径の3倍であるパターンである。また、Denseパターンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が、当該ホールの直径の1倍であるパターンである。ホールの深さは1.0μmであり、ホールの直径は0.35μmである。

【0172】

【表3】

表3

| | 平坦化率（単位：%） | | |
|-------|------------|-------|------|
| | Iso | Dense | Bias |
| 実施例10 | 97 | 94 | 3 |
| 実施例11 | 96 | 91 | 5 |
| 実施例12 | 97 | 95 | 2 |
| 実施例13 | 91 | 73 | 18 |
| 実施例14 | 90 | 60 | 30 |
| 比較例4 | 87 | 32 | 55 |
| 比較例5 | 89 | 45 | 44 |

実施例10～14のギャップフィル材形成組成物から得られた膜の平坦化率は、比較例4～5の膜の平坦化率に比較して高く、特に条件の厳しいDenseパターンでの平坦化性に優れる。

【0173】また、比較例4～5が基板の段差に沿って付着しているのに対し（コンフォーマルタイプ）、実施例10～14がホール近傍からホールへ流れ込んでいるため、実施例10～14で被覆された基板表面は平坦になっている。

【0174】実施例10～14に関して、基板上的単位面積当たりのホール数が、Iso部に比べて多いDense部においても、ギャップフィル材形成組成物の溶液が、多数のホールへより大きな流動性を持って流れ込むため、平坦化度の差が小さくなったものと考えられる。

【0175】比較例4～5のギャップフィル材形成組成物に比べて、実施例10～14が高平坦化率を有している理由は、ポリマーのガラス転移温度より高い沸点を有する溶媒を含んでいること、または溶媒の沸点が145～220℃であるためである。

【0176】

【発明の効果】本発明は、ホール基板に平坦化性を付与する事を目的としたリソグラフィー用ギャップフィル材を形成するための組成物である。得られたリソグラフィー用ギャップフィル材は、基板の平坦化だけでなく、高いエッチング速度を有する。

【0177】本発明は、ホールを有する基板の凹凸を埋めて平坦化し、その上に塗布されるフォトレジストなどの塗布膜の膜厚の均一性を上げるため平坦化性に優れる。そしてフォトレジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有し、更にフォトレジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にフォトレジスト中への拡散物がなく、高解像力およびフォトレジスト膜厚依存性に優れたリソグラフィー用ギャップフィル材を得ることができ、かつ優れたレジストパターン形成方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

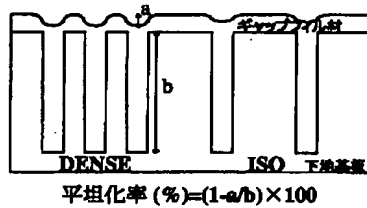
【図1】図1はホールを有する基板にギャップフィル材を塗布した状態の断面図である。

【図2】ポリマー溶液の濃度（重量％）と粘度（mPa・s）の関係を示す図である。横軸は濃度の値を示し、縦軸は25℃で測定した粘度の値を常用対数で示した。

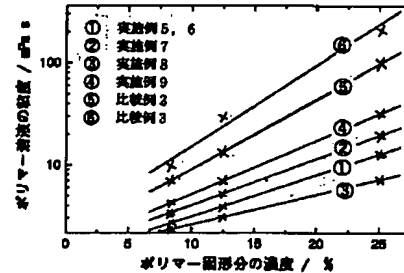
【符号の説明】

aはホール中心でのリソグラフィー用ギャップフィル材の凹み深さ（ μm ）である。bは使用した基板における当初のホールの深さ（ μm ）。①は実施例5と実施例6の係数Hを示す傾き、②は実施例7の係数Hを示す傾き、③は実施例8の係数Hを示す傾き、④は実施例9の係数Hを示す傾き、⑤は比較例2の係数Hを示す傾き、及び⑥は比較例3の係数Hを示す傾きである。

【図1】



【図2】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-057828

(43)Date of publication of application : 28.02.2003

(51)Int.Cl. G03F 7/11

(21)Application number : 2001-207811

(71)Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.07.2001

(72)Inventor : TAKEI SATOSHI
MIZUSAWA KENICHI
SONE YASUHISA

(30)Priority

| | | |
|------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Priority number : 2000210844 | Priority date : 12.07.2000 | Priority country : JP |
| 2000298044 | 29.09.2000 | |
| 2001167701 | 04.06.2001 | JP |
| | | JP |

(54) COMPOSITION FOR FORMING GAP FILLING MATERIAL FOR LITHOGRAPHY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gap filling material for lithography excellent in property of flattening a substrate with protrusions and recessions such as holes and trenches, causing no intermixing with a resist layer and having dry etching speed larger compared with that of the resist. SOLUTION: A composition for forming the gap filling material containing a polymer solution is used in manufacturing a semiconductor device by a method which consists of coating the substrate having holes with ≥ 1 aspect ratio defined by height/diameter with a resist and transferring an image to the substrate utilizing a lithography process and is used to flatten the substrate surface by coating the substrate therewith before coating it with the resist.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The gap philharmonic material formation constituent containing a polymer solution used in order to cover to this substrate before the aspect ratio shown for height/diameter is used in manufacture of the semiconductor device by the approach of covering a resist to the substrate which has one or more holes, and imprinting an image on a substrate using a lithography process and covers a resist and to make a substrate front face flat.

[Claim 2] the above-mentioned polymer solution -- the logarithm of [viscosity (mPas) -- the gap philharmonic material formation constituent according to claim 1 whose multiplier H shown by change]/[change of solid content concentration (% of the weight)] is 0.06 or less and whose viscosity measured at 25 % of the weight of solid content concentration is 1 - 80mPas.

[Claim 3] The gap philharmonic material formation constituent according to claim 1 or 2 whose weight average molecular weight of the above-mentioned polymer is 500-30000.

[Claim 4] A gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 which uses the above-mentioned polymer solution in the range of 0.1 - 30 % of the weight of solid content thru/or claim 3.

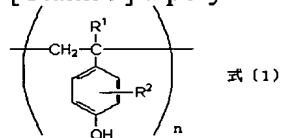
[Claim 5] For this solvent, a polymer solution is a gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 it is [claim] what the solvent (s) with which it has the boiling point higher than the glass transition temperature of this polymer contains 20% of the weight or more in [all] a solvent thru/or claim 4, including a polymer and a solvent.

[Claim 6] A gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 which is what the solvent (s) which has the boiling point higher 10 degrees C or more than the glass transition temperature of a polymer contains 20% of the weight or more in [all] a solvent thru/or claim 5.

[Claim 7] A gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 whose boiling point of a solvent (s) is 145-220 degrees C thru/or claim 6.

[Claim 8] A gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 whose solvents (s) are butyl lactate, the propylene glycol monobutyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, a cyclohexanone, the diethylene-glycol monomethyl ether, or such mixture thru/or claim 7.

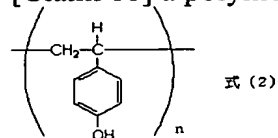
[Claim 9] a polymer -- following type (1): -- [Formula 1]



(-- however, R1 and R2 express a hydrogen atom, a methyl group, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, or a cyano group, respectively.) -- gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 which is what has the repeat unit expressed at least thru/or claim 8.

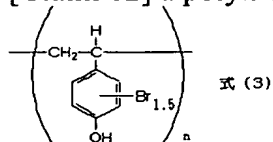
[Claim 10] A gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 which is the copolymer which has the repeat unit to which a polymer contains in a side chain the homopolymer which has the repeat unit of a formula (1) or the repeat unit expressed with a formula (1), an aromatic series part, or a carboxylate part thru/or claim 8.

[Claim 11] a polymer -- formula (2): -- [Formula 2]



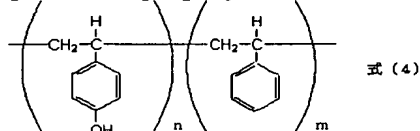
A gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 which is the Pori p-vinyl phenol come out of and expressed thru/or claim 8.

[Claim 12] a polymer -- formula (3): -- [Formula 3]



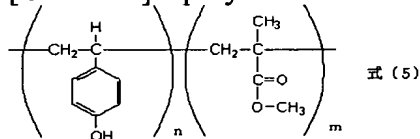
A gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 which is the bromination object of the Pori p-vinyl phenol come out of and expressed thru/or claim 8.

[Claim 13] a polymer -- formula (4): -- [Formula 4]



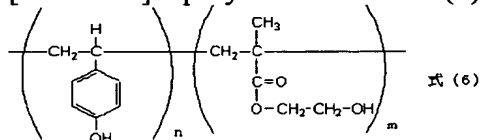
(The number of monomer repeat structural units is shown respectively, and n and m set to 1 the sum per all monomer repeat structural unit numbers which are n and m.) 0.2-1.0, and m of n are 0.0-0.8. Gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 which is the copolymer of the p-vinyl phenol and styrene which are expressed thru/or claim 8.

[Claim 14] a polymer -- formula (5): -- [Formula 5]



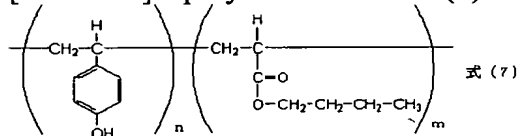
(The number of monomer repeat structural units is shown respectively, and n and m set to 1 the sum per all monomer repeat structural unit numbers which are n and m.) 0.2-1.0, and m of n are 0.0-0.8. Gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 which is the copolymer of p-vinyl phenol and a methyl methacrylate expressed thru/or claim 8.

[Claim 15] a polymer -- formula (6): -- [Formula 6]



(The number of monomer repeat structural units is shown respectively, and n and m set to 1 the sum per all monomer repeat structural unit numbers which are n and m.) 0.2-1.0, and m of n are 0.0-0.8. Gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 which is the copolymer of p-vinyl phenol and methacrylic-acid 2-hydroxyethyl expressed thru/or claim 8.

[Claim 16] a polymer -- formula (7): -- [Formula 7]



(The number of monomer repeat structural units is shown respectively, and n and m set to 1 the sum per all monomer repeat structural unit numbers which are n and m.) 0.2-1.0, and m of n are 0.0-0.8. Gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 which is p-vinyl phenol and the copolymer of butyl acrylate which are expressed thru/or claim 8.

[Claim 17] A gap philharmonic material formation constituent given in any 1 term of claim 1 containing the cross linking agent to which a gap philharmonic material formation constituent has at least two arch-forming functional groups in a polymer solution further thru/or claim 16.

[Claim 18] Operation of the gap philharmonic material which applies a gap philharmonic material formation

constituent given in any 1 term of claim 1 thru/or claim 17 on a substrate, and uses it for the lithography process of the semiconductor device manufacture to calcinate.

[Claim 19] The following (A) process, the (B) process, and a (C) process: (A) process : the aspect ratio shown for height/diameter to the substrate which has one or more holes The process which applies the gap philharmonic material formation constituent containing a polymer solution, and forms the packed bed by which flattening was carried out on this substrate by drying, (B) -- process: -- the manufacture approach of the semiconductor device which imprints an image and forms an integrated circuit device on the process which applies a resist and is dried and (C) process: exposure, development and the process to etch, and the substrate which becomes more.

[Claim 20] (A) The manufacture approach according to claim 19 that the gap philharmonic material used at a process is a thing given in any 1 term of claim 1 thru/or claim 17.

[Claim 21] (A) The front stirrup which forms the packed bed by the gap philharmonic material of a process is the manufacture approach according to claim 19 or 20 of behind adding the process (A') which forms an antireflection film.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] In detail this invention to the new gap philharmonic material formation constituent for lithography, and a pan Excel in the flattening nature on a substrate with the irregularity of a hole, a trench, etc., and INTAMIKISHINGU with a resist layer does not happen. It is what offers the gap philharmonic material for lithography which the outstanding resist pattern is obtained and has a big dry etching rate as compared with a resist. It is related with the charge of DAMASHIN process lumber for introducing the wiring material Cu (copper) used in order to make especially wiring delay of a semiconductor device small in recent years.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in manufacture of a semiconductor device, micro processing by the lithography using a photoresist constituent is performed. Said micro processing is the processing method which forms the thin film of a photoresist constituent on a silicon wafer, irradiates activity beams of light, such as ultraviolet rays, through the mask pattern with which the pattern of a semiconductor device was drawn on it, develops negatives and carries out etching processing of the silicon wafer by using the obtained resist pattern as a protective coat. However, the activity beam of light used by the high integration of a semiconductor device progressing is also in the inclination short-wavelength-ized from i line (365nm) to a KrF excimer laser (248nm) in recent years. In connection with this, the effect of the scattered reflection from the substrate of an activity beam of light or a standing wave was a big problem. Then, the method of preparing an antireflection film (Bottom Anti-Reflective Coating, BARC) between a photoresist and a substrate has come to be examined widely.

[0003] As antireflection film, the organic antireflection film which consists of inorganic antireflection film, such as titanium, a titanium dioxide, titanium nitride, chrome oxide, and nitriding silicon oxide, and the extinction nature matter and a high molecular compound is known. To the former needing a facility of a vacuum evaporator, a CVD system, a sputtering system, etc. for film formation, the latter is made advantageous at the point which does not need a special facility, and much examination is performed. For example, the acrylic resin mold antireflection film which has the hydronalium KISHIRUKI radical which is crosslinking reaction given in U.S. Pat. No. 5919599, and an extinction radical in the same intramolecular, the novolak resin mold antireflection film which has the hydronalium KISHIRUKI radical which is crosslinking reaction given in U.S. Pat. No. 5693691, and an extinction radical in the same intramolecular are mentioned.

[0004] However, if it becomes an LSI pattern rule with 0.13 micrometers or less whenever [detailed], it will become difficult with the process technique of the present LSI to develop high performance-ization of LSI by the effect which wiring delay has on improvement in the speed of LSI increasing. Then, there is one of the ingredients used in order to make wiring delay small wiring material Cu.

[0005] The technique introduced in order to change wiring material from current AL to Cu is a dual DAMASHIN process, for example, U.S. Pat. No. 6057239 is mentioned. In the process, an aspect ratio (irregularity) will use an antireflection film on a large substrate compared with the substrate of the conventional wiring material AL.

[0006] As a property desired as a charge of organic system antireflection film lumber Having a big absorbance to light or a radiation, insoluble (INTAMIKISHINGU with a resist layer should not happen) to a resist solvent, There is no low-molecular diffusion object from an antireflection-film ingredient to the inside of a finishing resist at the time of spreading or stoving, Compared with a resist, it may have a big dry etching rate. They are indicated by for example, Proc.SPIE, Vol.3678, 800-809, Vol.3678, 174-185 (1999),

Proc.SPIE and Vol.2195, and 225-229 (1994).

[0007] It is controlling the coat nature of the antireflection film in the substrate substrate of a hole periphery besides the property indicated above as a property demanded of the antireflection film ingredient for dual DAMASHIN processes. When an antireflection film is applied by fixed thickness, it is having the high flattening nature which has a big absorbance to light or a radiation, and is not dependent on the concavo-convex configuration of a substrate.

[0008] However, it is becoming difficult to use the charge of organic system antireflection-film lumber as an antireflection-film ingredient for dual DAMASHIN processes.

[0009] Then, the processes which use two-layer [of the gap philharmonic material for lithography aiming at flattening] are considered to be inorganic [which has a big absorbance to light or a radiation], and an organic system antireflection film. The gap philharmonic material for lithography described here is Gap-Filling material, namely, is a filler or flattening material. The advantage of this process is that bring about high resolution in a lithography process, and etch selectivity with a substrate substrate becomes large at an etching process. Since the gap philharmonic material for lithography does not contain the compound which has an absorbance while carrying out flattening of the irregularity of a substrate, it has a high dirty rate and has big etch selectivity with a resist in the etching process.

[0010] As a property demanded of the gap philharmonic material for lithography, it be being able to carry out flattening of the substrate [with large that there be no low-molecular diffusion object from an antireflection film ingredient to the inside of a finishing resist, have a big dry etching rate compared with a resist, and aspect ratio (irregularity)] top at the time of insoluble (INTAMIKISHINGU with a resist layer not happen) to the resist solvent indicated above, spreading, or stoving. Gap philharmonic material for lithography which fills these the demands of all is desired.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of this invention person's etc. repeating research wholeheartedly in view of such the actual condition, when the gap philharmonic material formation constituent for lithography is applied by fixed thickness In order to raise the flattening nature independent of the concavo-convex configuration of a substrate The polymer solution contained in a gap philharmonic material formation constituent fills specific relation between solid content concentration and viscosity, That the polymer and solvent which are used for a polymer solution fill specific relation, and including p-vinyl phenol structure in these polymers at a list complete a header and this invention for a good thing.

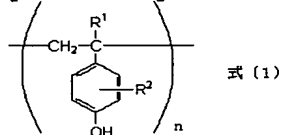
[0012] That is, it excels in the flattening nature on a substrate with the irregularity of a hole, a trench, etc. used in a DAMASHIN process, and INTAMIKISHINGU with a resist layer does not happen, but the outstanding resist pattern is obtained and the object of this invention is to offer [offering the gap philharmonic material formation constituent for lithography which has a big dry etching rate as compared with a resist and] the method of forming a resist pattern for having used this gap philharmonic material formation constituent for lithography for the list.

[0013]

[Means for Solving the Problem] It is used in manufacture of the semiconductor device by the approach of the invention in this application covering a resist to the substrate with which the aspect ratio shown for height/diameter as the 1st viewpoint has one or more holes, and imprinting an image on a substrate using a lithography process. As the gap philharmonic material formation constituent containing the polymer solution used in order to cover to this substrate before covering a resist and to make a substrate front face flat, and the 2nd viewpoint The multiplier H shown by change $\frac{H}{[\text{change of solid content concentration (\% of the weight)}]}$ is 0.06 or less. the above-mentioned polymer solution -- the logarithm of [viscosity (mPas) -- and as the gap philharmonic material formation constituent of a publication, and the 3rd viewpoint in the 1st viewpoint whose viscosity measured at 25 % of the weight of solid content concentration is 1 - 80mPas As the gap philharmonic material formation constituent of a publication, and the 4th viewpoint in the 1st viewpoint or the 2nd viewpoint that the weight average molecular weight of the above-mentioned polymer is 500-30000 As the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which uses the above-mentioned polymer solution in the range of 0.1 - 30 % of the weight of solid content thru/or the 3rd viewpoint, and the 5th viewpoint A polymer solution this solvent as the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which is what the solvent (s) which has the boiling point higher than the glass transition temperature of this polymer contains 20% of the weight or more in [all] a solvent thru/or the 4th viewpoint, and the 6th viewpoint, including a polymer and a solvent As the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which is what the solvent (s) which has the boiling point higher 10 degrees C or more than the

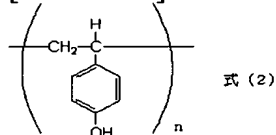
glass transition temperature of a polymer contains 20% of the weight or more in [all] a solvent thru/or the 5th viewpoint, and the 7th viewpoint As the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint thru/or the 6th viewpoint that the boiling point of a solvent (s) is 145-220 degrees C, and the 8th viewpoint A solvent (s) Butyl lactate, the propylene glycol monobutyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, a cyclohexanone, A polymer is following type (1): [0014] as the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which is the diethylene-glycol monomethyl ether or such mixture thru/or the 7th viewpoint, and the 9th viewpoint.

[Formula 8]



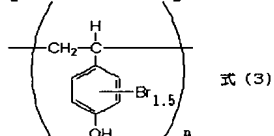
[0015] R1 and R2 -- respectively -- a hydrogen atom, a methyl group, and a fluorine atom -- [however,] a chlorine atom, a bromine atom, or a cyano group is expressed. As the gap philharmonic material formation constituent of any of the 1st viewpoint which is what has the repeat unit expressed at least thru/or the 8th viewpoint, or one publication, and the 10th viewpoint The homopolymer with which a polymer has the repeat unit of a formula (1), Or the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which is the copolymer which has the repeat unit which contains in a side chain the repeat unit expressed with a formula (1), an aromatic series part, or a carboxylate part thru/or the 8th viewpoint, As the 11th viewpoint, a polymer is formula (2): [0016].

[Formula 9]



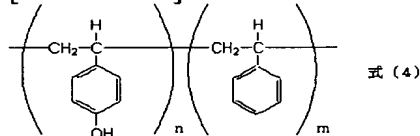
[0017] A polymer is formula (3): [0018] as the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which is the Pori p-vinyl phenol come out of and expressed thru/or the 8th viewpoint, and the 12th viewpoint.

[Formula 10]



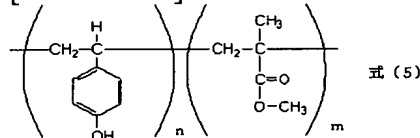
[0019] A polymer is formula (4): [0020] as the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which is the bromination object of the Pori p-vinyl phenol come out of and expressed thru/or the 8th viewpoint, and the 13th viewpoint.

[Formula 11]



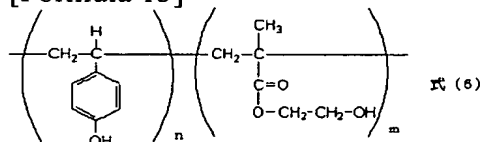
[0021] (The number of monomer repeat structural units is shown respectively, and n and m set to 1 the sum per all monomer repeat structural unit numbers which are n and m.) 0.2-1.0, and m of n are 0.0-0.8. A polymer is formula (5): [0022] as the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which is the copolymer of the p-vinyl phenol and styrene which are expressed thru/or the 8th viewpoint, and the 14th viewpoint.

[Formula 12]



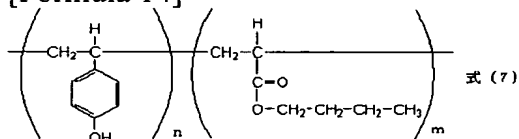
[0023] (The number of monomer repeat structural units is shown respectively, and n and m set to 1 the sum per all monomer repeat structural unit numbers which are n and m.) 0.2-1.0, and m of n are 0.0-0.8. A polymer is formula (6): [0024] as the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which is the copolymer of p-vinyl phenol and a methyl methacrylate expressed thru/or the 8th viewpoint, and the 15th viewpoint.

[Formula 13]



[0025] (The number of monomer repeat structural units is shown respectively, and n and m set to 1 the sum per all monomer repeat structural unit numbers which are n and m.) 0.2-1.0, and m of n are 0.0-0.8. A polymer is formula (7): [0026] as the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which is the copolymer of p-vinyl phenol and methacrylic-acid 2-hydroxyethyl expressed thru/or the 8th viewpoint, and the 16th viewpoint.

[Formula 14]



[0027] (The number of monomer repeat structural units is shown respectively, and n and m set to 1 the sum per all monomer repeat structural unit numbers which are n and m.) 0.2-1.0, and m of n are 0.0-0.8. The gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which is p-vinyl phenol and the copolymer of butyl acrylate which are expressed thru/or the 8th viewpoint, The gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint which contains the cross linking agent to which a gap philharmonic material formation constituent has at least two arch-forming functional groups in a polymer solution further as the 17th viewpoint thru/or the 16th viewpoint, As the 18th viewpoint, the gap philharmonic material formation constituent of any one publication of the 1st viewpoint thru/or the 17th viewpoint is applied on a substrate. As the operation of gap philharmonic material used for the lithography process of the semiconductor device manufacture to calcinate, and the 19th viewpoint The following (A) process, the (B) process, and a (C) process: (A) process : the aspect ratio shown for height/diameter to the substrate which has one or more holes The process which applies the gap philharmonic material formation constituent containing a polymer solution, and forms the packed bed by which flattening was carried out on this substrate by drying, (B) -- process: -- as the manufacture approach of the semiconductor device which imprints an image and forms an integrated circuit device on the process which applies a resist and is dried and (C) process: exposure, development and the process to etch, and the substrate which becomes more, and the 20th viewpoint (A) as the manufacture approach of a publication, and the 21st viewpoint in the 19th viewpoint whose gap philharmonic material used at a process is the thing of any one publication of the 1st viewpoint thru/or the 17th viewpoint (A) The front stirrup which forms the packed bed by the gap philharmonic material of a process is the manufacture approach given in the 19th viewpoint or the 20th viewpoint of behind adding the process (A') which forms an antireflection film.

[0028]

[Embodiment of the Invention] The dual DAMASHIN method has a wiring gutter (trench) and a connection hole in the same part on a substrate, and embeds and uses Cu for them. These dual DAMASHIN method can conquer the miniaturization of a chip size, and the problem of wiring delay.

[0029] In case a resist is covered and an image is imprinted on a substrate using a lithography process, since a rectangle resist pattern is not obtained by the echo on a substrate, i.e., the echo from a resist underside, furring, such as an antireflection film ingredient, is applied between a substrate and a resist.

[0030] However, the substrate used for a dual DAMASHIN process One or more, since the aspect ratio shown for height/diameter usually has the hole of the range of 1-20, in the hole which has these aspect ratios In the hole core where **** of furring was bad to hole details, consequently furring was applied by the spinner preferably [flowability] in furring, such as the conventional antireflection film ingredient Since the

depression of furring occurred in a subsequent desiccation process, even if it applied the resist on it, it was that from which a good pattern is not obtained by the scattered reflection which originates in irregularity from a resist underside.

[0031] When applying these phenomena by the approach of using a spinner for a substrate and trickling furring, it became clear that furring which has the solid content which the solvent of furring flew, and the resin solid content in furring increased, and increased by revolution of a substrate originated in viscosity increasing. Although the solid content concentration of furring before spreading is usually just over or below 10 % of the weight, in case furring flows into a hole on a spinner, the solid content increases till around 70 % of the weight depending on 20 - 50 % of the weight, or conditions. That is, since viscosity increased-like proportionally compared with the viscosity before spreading when solid content increases, it was that to which the inflow nature to a hole falls. Therefore, even if solid content concentration increases, furring with little viscosity change is called for.

[0032] In case a spinner is used for a substrate first of all and furring is applied, it is necessary to carry out flattening. (Flattening of the 1st step) the value of the viscosity to which solid content concentration measured the flowability of good furring at 25 % of the weight from these phenomena -- 1 - 80mPas -- it is - and the logarithm of [viscosity (mPas) -- it found out that it was required for the multiplier H shown by change η]/[change of solid content concentration (% of the weight)] to be 0.06 or less. here -- the logarithm of viscosity -- the value of change is shown by the common logarithm. Moreover, solid content concentration is concentration in case inflow in a hole is expected in 25 % of the weight, and the range of 1 - 80mPas is viscosity range required when an aspect ratio secures the good inflow nature to one or more holes. In order to make it this viscosity value not change with change of solid content a lot, it found out becoming furring which can be used for this process with the polymer solution which has the property which can be held so that the above-mentioned multiplier H may turn to 0.06 or less. The above-mentioned multiplier H is 0.06 or less, and a multiplier's H approaching zero is that change (logarithm) of the viscosity to change of solid content concentration is lost, and although it is ideal, it is $0.02 \leq H \leq 0.06$ practical.

[0033] Even if it applies to a substrate the polymer solution which has the above-mentioned property and passes through a subsequent desiccation process, it is required to acquire a flat field without irregularity. By surveying the viscosity rate of change in about 25% of the weight of 25 degrees C with E mold viscometer, this multiplier H can be easily deduced from about 8 % of the weight of solid content concentration.

[0034] And as a property of furring required for these processes, in order to create a hole and a trench by etching simultaneously, it is required for a dry etching rate to be large compared with a resist. Since it has the extinction part (clo MOFOA) where the absorbancy index which can absorb exposure light in order to give an acid-resisting function in furring, such as an antireflection film ingredient, is big, generally a dry etching rate is low. As furring used for this object, in order to raise a dry etching rate, the ingredient which does not contain clo MOFOA is desirable.

[0035] Therefore, the properties as furring required for this process are flattening nature's being high and having a big dry etching rate. And the gap philharmonic material of the invention in this application was found out as furring which fulfills these conditions.

[0036] The gap philharmonic material for lithography of the invention in this application (Gap-Filling material) is used as a filler or flattening material.

[0037] The invention in this application is gap philharmonic material formation constituent **** containing the polymer solution used in order to cover to this substrate before the aspect ratio shown for height/diameter is used in manufacture of the semiconductor device by the approach of covering a resist to the substrate which has one or more holes, and imprinting an image on a substrate using a lithography process and covers a resist and to make a substrate front face flat.

[0038] the above-mentioned polymer solution -- the logarithm of [viscosity (mPas) -- the multiplier H shown by change η]/[change of solid content concentration (% of the weight)] is 0.06 or less, and the viscosity measured at 25 % of the weight of solid content concentration has the physical-properties value of 1 - 80mPas.

[0039] As for this polymer, it is desirable that weight average molecular weight is 500-30000. It is difficult for weight average molecular weight to obtain the film of an amorphous condition less than by 500, and is because possibility of sublimating in a baking process further is high and it is difficult to obtain the flat film. Moreover, when weight average molecular weight exceeds 30000, there are few polymers which fulfill the above-mentioned viscosity conditions.

[0040] The solid content of a polymer solution is 0.1 - 20 % of the weight preferably 0.1 to 30% of the weight. And the gap philharmonic material formation constituent of this invention can add a cross linking

agent, a bridge formation catalyst, etc. in a polymer solution.

[0041] The total solids which added the polymer, the cross linking agent, the bridge formation catalyst, etc. are 0.1 - 30 % of the weight.

[0042] However, also after using a spinner for a substrate and applying furring, when the cavity remains in the interior of a hole, without filling up the whole hole with furring yet, it is necessary to carry out flattening at the time of the heat hardening of furring. (Flattening of a second stage story) That is, it is necessary to heat flattening of a second stage eye at the temperature more than delaying buildup of solid content concentration at the time of the heat hardening of furring, and the glass transition temperature of a polymer, and it needs to give a fluidity to furring.

[0043] On such heating conditions, the solvent (s) which forms a polymer solution has the boiling point higher than the glass transition temperature of a polymer, and the desirable boiling point high 10 degrees C or more. And the boiling point is in the range of 145-220 degrees C. a solvent volatilization rate [in / by using this high-boiling point solvent (s) / a BEKU process] -- small -- carrying out -- viscosity lifting -- late -- ***** -- things are possible.

[0044] Flattening of the furring which a perimeter to furring flowed in promptly even if it produced the depression for restoration of the hole upper part of this cavity since the whole furring applied while filling up with the cavity which fluidization of a polymer solution took place when this heated above the glass transition temperature of a polymer, and remained in the interior of a hole thoroughly is fluidized, and was formed on the substrate is carried out.

[0045] However, even if the boiling point of a solvent (s) is too high, it cannot be used as gap philharmonic material. This is for a solvent's not volatilizing at the time of the heat hardening processing after spin spreading, but remaining into gap philharmonic material. Heat hardening processing after spin spreading is usually performed below 220 degrees C.

[0046] Although the solvent (s) used for the polymer solution of the invention in this application uses the high-boiling point solvent in the range of the above-mentioned 145-220 degrees C as a principal component, it does not bar mixing of the solvent of a low-boiling point. However, it is necessary to contain preferably the above-mentioned high-boiling point solvent (s) at 30% of the weight or more of a rate 20% or more with weight in [all] a solvent. Although the solvent which consists of the above-mentioned high-boiling point solvent (s) can also be used, the above-mentioned high-boiling point solvent (s) is usually preferably used at 30 - 80% of the weight of a rate 20 to 80% of the weight in [all] a solvent.

[0047] Since all solvents volatilize [this rate] at less than 20 % of the weight at the time of baking and the fluidity of a polymer falls, embedding nature becomes low. On the other hand, when exceeding 80 % of the weight, there is a problem in respect of the front-face nature of the applied gap philharmonic material constituent.

[0048] And as a property of furring required for these processes, in order to create a hole and a trench by etching simultaneously, it is required for a dry etching rate to be large compared with a resist. Since it has the extinction part (clo MOFOA) where the absorbancy index which can absorb exposure light in order to give an acid-resisting function in furring, such as an antireflection film ingredient, is big, generally a dry etching rate is low. As furring used for this object, in order to raise a dry etching rate, the ingredient which does not contain clo MOFOA is desirable.

[0049] Therefore, the properties as furring required for this process are flattening nature's being high and having a big dry etching rate. And the gap philharmonic material of the invention in this application was found out as furring which fulfills these conditions.

[0050] The invention in this application is used in order to cover to this substrate before the aspect ratio shown for height/diameter is used in manufacture of the semiconductor device by the approach of covering a resist to the substrate which has one or more holes, and imprinting an image on a substrate using a lithography process and covers a resist and to make a substrate front face flat. Moreover, since the low molecular weight compound desorbed from a substrate is shut up, it can also use.

[0051] The solid content of a polymer solution is 0.1 - 20 % of the weight preferably 0.1 to 30% of the weight. And the gap philharmonic material formation constituent of this invention can add a cross linking agent, a bridge formation catalyst, etc. in a polymer solution.

[0052] The total solids which added the polymer, the cross linking agent, the bridge formation catalyst, etc. are 0.1 - 30 % of the weight.

[0053] As a gap philharmonic material formation constituent for lithography of this invention, it is formed from other additives the polymer containing a crosslinking reaction radical, a cross linking agent with at least two arch-forming functional groups, a bridge formation catalyst, a solvent, and if needed.

[0054] The polymer which repeats at least the hydroxyl which is a crosslinking reaction radical, and contains it one or more per unit as a polymer used for this invention is mentioned. For example, the thermoplastic polymer obtained by carrying out the polymerization of the compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen from acrylic acids, hydroxyalkyl acrylate, hydroxyalkyl methacrylate, styrene, celluloses, a crotonic acid, etc., or thermosetting phenol resin is mentioned.

[0055] The compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen as below from acrylic acids, hydroxyalkyl acrylate, hydroxyalkyl methacrylate, styrene, celluloses, crotonic acids, phenol resin, etc. is mentioned.

[0056] An acrylic acid, a methacrylic acid, etc. are mentioned as acrylic acids.

[0057] As hydroxyalkyl acrylate, the hydroxyalkyl acrylate which has ten side-chain alkyl groups from a carbon number 1 is mentioned. For example, they are hydroxymethyl acrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxy butyl acrylate, etc.

[0058] As hydroxyalkyl methacrylate, the hydroxyalkyl methacrylate which has ten side-chain alkyl groups from a carbon number 1 is mentioned. For example, they are hydroxymethyl methacrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxy butyl methacrylate, etc.

[0059] As styrene, hydroxystyrene, hydroxy bromostyrene, carboxy styrene, etc. are mentioned.

[0060] A cellulose, cellulose acetate, nitrocellulose, CHITOSAN, etc. are mentioned as celluloses.

[0061] As crotonic acids, the crotonic acid which has ten alkyl groups from a carbon number 1 is mentioned. For example, they are methyl crotonate, ethyl crotonate, propyl crotonate, and BURIRU crotonate.

[0062] Phenol resin carries out the polycondensation of phenols and the aldehydes under acid-catalyst existence, and is obtained. As phenols used, for example Under the present circumstances, a phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, o-ethylphenol, m-ethylphenol, p-ethylphenol, o-butylphenol, m-butylphenol, p-butylphenol, 2, 3-xilenol, 2, 4-xilenol, 2, 5-xilenol, 3, 4-xilenol, 3,5-xilenol, 2, 3, a 5-trimethyl phenol, 3 and 4, a 5-trimethyl phenol, p-phenylphenol, a hydroquinone, a catechol, resorcinol, 2-methyl resorcinol, pyrogallol, the alpha-naphthol, the beta-naphthol, Bisphenol A, dihydroxybenzoic acid ester, ortho nitrophenol, m-nitrophenol, p-nitrophenol, o-chlorophenol, m-chlorophenol, p-chlorophenol, etc. can be mentioned. o-cresol, m-cresol, p-cresol, 2, 3-xilenol, 2, 4-xilenol, 2, 5-xilenol, 2 and 3, a 5-trimethyl phenol, resorcinol, 2-methyl resorcinol, etc. are desirable among these compounds.

[0063] moreover, as aldehydes which carry out a polycondensation to the above-mentioned phenols For example, formaldehyde, a trioxane, a paraformaldehyde, A benzaldehyde, an acetaldehyde, a propyl aldehyde, a phenyl aldehyde, alpha-phenylpropyl aldehyde, beta-phenylpropyl aldehyde, Ortho hydroxybenzaldehyde, an m-hydroxy benzaldehyde, A p-hydroxy benzaldehyde, o-chlorobenzaldehyde, m-chlorobenzaldehyde, p-chlorobenzaldehyde, o-nitro benzaldehyde, m-nitro benzaldehyde, p-nitro benzaldehyde, o-methyl benzaldehyde, m-methyl benzaldehyde, p-methyl benzaldehyde, o-ethyl benzaldehyde, m-ethyl benzaldehyde, p-ethyl benzaldehyde, a p-n-normal butyraldehyde, a furfural, a 1-naphth aldehyde, a 2-naphth aldehyde, a 2-hydroxy-1-naphth aldehyde, etc. can be mentioned. Especially formaldehyde is [among these] desirable.

[0064] To the macromolecule of this invention, it is also possible to copolymerize the monomer of non-cross-linking in addition to the above-mentioned polymer, and, thereby, a dry etching rate, a reflection factor, etc. can be finely tuned to it. The following are mentioned as such a copolymerization monomer. For example, it is the compound which has one addition polymerization nature unsaturated bond chosen from acrylic ester, acrylamides, methacrylic ester, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, vinyl ester, styrene, and crotonic-acid ester.

[0065] As acrylic ester, the alkyl acrylate of 1-10 is mentioned, for example for the carbon atomic number of an alkyl group.

[0066] As methacrylic ester, the alkyl methacrylate of 1-10 is mentioned, for example for the carbon atomic number of an alkyl group.

[0067] As acrylamides, acrylamide, N-alkyl acrylamide, N-aryl acrylamide, N, and N-dialkyl acrylamide, N, and N-aryl acrylamide, N-methyl-N-phenyl acrylamide, N-2-acetamidoethyl-N-acetyl acrylamide, etc. are mentioned.

[0068] As methacrylamide, methacrylamide, N-alkyl methacrylamide, N-aryl methacrylamide, N, and N-dialkyl methacrylamide, N, and N-diaryl methacrylamide, N-methyl-N-phenyl methacrylamide, N-ethyl-N-phenyl methacrylamide, etc. are mentioned, for example.

[0069] As vinyl ether, alkyl vinyl ether, the vinyl aryl ether, etc. are mentioned, for example.

[0070] As vinyl ester, vinyl butyrate, vinyl iso butyrate, vinyl trimethyl acetate, etc. are mentioned, for example.

[0071] As styrene, styrene, alkyl styrene, alkoxy styrene, halogen styrene, etc. are mentioned, for example.

[0072] As crotonic-acid ester, crotonic-acid alkyls, such as crotonic-acid butyl, crotonic-acid hexyl, and glycerol mono-crotonate, are mentioned, for example.

[0073] Moreover, the dialkyl ester of itaconic-acid dialkyls, a maleic acid, or boletic acid or monoalkyl ester, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc. are mentioned. In addition, if it is the addition polymerization nature unsaturated compound which repeats at least the hydroxyl which is a crosslinking reaction radical, and generally contains it one or more per unit and in which a polymer and copolymerization are possible, it can use.

[0074] The polymers in this invention may be any of a random polymer, a block polymer, or a graft polymer. The polymer which forms the antireflection film of this invention is compoundable by approaches, such as a radical polymerization, anionic polymerization, and cationic polymerization. Various approaches, such as solution polymerization, a suspension polymerization, an emulsion polymerization, and a bulk polymerization, are possible for the gestalt.

[0075] The solid content of the gap philharmonic material formation constituent for lithography of this invention is 0.1 - 30 % of the weight. and -- as the content of the above-mentioned resin -- all the constituent 100 weight sections -- receiving -- 0.1 - 30 weight section -- it is 0.1 - 20 weight section preferably.

[0076] The desirable polymer used for the invention in this application has at least the repeat unit expressed with a formula (1). The above-mentioned polymer makes the repeat unit of a formula (1) indispensable, and consists of several sorts of copolymers in which the homopolymer which consists of a formula (1), its derivative or a formula (1), and copolymerization are possible.

[0077] And the above-mentioned polymer is a copolymer which has the repeat unit which contains in a side chain the homopolymer which has the repeat unit of a formula (1) or the repeat unit expressed with a formula (1), an aromatic series part, or a carboxylate part.

[0078] With an aromatic series part, the benzene ring or the benzene ring which has a substituent is mentioned. With a carboxylate part, methyl, ethyl, propyl, butyl, hexyl, hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, etc. are mentioned.

[0079] although the molecular weight of the polymer which forms the above-mentioned gap philharmonic material is changed with the spreading solvent to be used, solution viscosity, a film configuration, etc. -- as weight average molecular weight -- 1000-100000 -- desirable -- 1000-60000 -- it is 1000-30000 still more preferably.

[0080] As for the polymer used for the gap philharmonic material formation constituent of the invention in this application, it is desirable to use at least a kind of polymer chosen from the group more specifically shown by the above-mentioned formula (2) thru/or the formula (7).

[0081] The polymer of a formula (2) is a homopolymer obtained by carrying out the polymerization of the p-vinyl phenol.

[0082] Composition of the polymer of a formula (2) is obtained by the conventional method. For example, the p-hydroxy styrene monomer ****(ed) nitrogen for 30 minutes in the solution (LANCASTER product) which dissolved in propylene glycol. It is obtained by adding Azobisisobutyronitril azobisuisobutironitoriru (Pure Chemistry product) as a polymerization initiator, and agitating under nitrogen-gas-atmosphere mind for 48 hours, keeping the reaction mixture at 70 degrees C. By reprecipitating in 1l. of distilled water, a reactant is recoverable as fine particles.

[0083] the weight average molecular weight of the polymer of a formula (2) -- 1000-100000 -- desirable -- 1000-60000 -- it is 1000-30000 still more preferably. Moreover, the polymer of a formula (2) can be received also as a commercial item.

[0084] 1.5 bromine atoms replace the hydrogen atom of the ortho position of the benzene ring of p-vinyl phenol, and/or the meta position for the polymer of a formula (3) on the average per one unit of p-vinyl phenol. The approach of brominating the polymer obtained by the formula (2) as an approach of obtaining the polymer of a formula (3) is mentioned. Although a synthetic example is shown below, it is not that the content of this invention is limited to this, either. For example, after dissolving the Pori p-vinyl phenol obtained by the formula (2) in a carbon tetrachloride or a carbon disulfide, nitrogen was ****(ed) in the solution for 30 minutes. It is obtained by adding a bromine and agitating the solution at a room temperature, for 5 hours. By reprecipitating in 1l. of distilled water, a reactant is recoverable as fine particles.

[0085] the weight average molecular weight of the polymer of a formula (3) -- 1000-100000 -- desirable -- 1000-60000 -- it is 1000-30000 still more preferably. Moreover, the polymer of a formula (3) can be received also as a commercial item.

[0086] The polymer of a formula (4) is obtained by the conventional method. In the polymer of a formula

(4), p-vinyl phenol unit is an indispensable unit. And although styrene is an arbitration component, it is more desirable to consider as the copolymer using the monomer of p-vinyl phenol and styrene. $n:m=$ of the polymer of the formula (4) from which the mole ratio of p-vinyl phenol and styrene is obtained -- 0.2 to 1.0:0.0 to 0.8 -- desirable -- $n:m=$ -- 0.2 to 0.8:0.2 to 0.8 -- corresponding -- p-vinyl phenol and styrene -- 0.2 to 1.0:0.0 to 0.8 -- it is preferably compoundable by the mole ratio of $n:m=0.2-0.8:0.2-0.8^{**}$.

[0087] Although a synthetic example is shown below, it is not that the content of this invention is limited to this, either. After dissolving the p-hydroxy styrene monomer and styrene monomer which are marketed in propylene glycol, nitrogen was ****(ed) in reaction mixture for 30 minutes. It is obtained by adding Azobisisobutyronitril azobisobutironitoriru as a polymerization initiator and agitating under nitrogen-gas-atmosphere mind for 48 hours, keeping the reaction mixture at 70 degrees C. By reprecipitating in 1l. of distilled water, a reactant is recoverable as fine particles.

[0088] the weight average molecular weight of the polymer of a formula (4) -- 1000-100000 -- desirable -- 1000-60000 -- it is 1000-30000 still more preferably. Moreover, the polymer of a formula (4) can be received also as a commercial item.

[0089] The polymer of a formula (5) is obtained by the conventional method. In the polymer of a formula (5), p-vinyl phenol unit is an indispensable unit. And although a methyl methacrylate is an arbitration component, it is more desirable to consider as the copolymer using the monomer of p-vinyl phenol and a methyl methacrylate. $n:m=$ of the polymer of the formula (5) from which the mole ratio of p-vinyl phenol and a methyl methacrylate is obtained -- 0.2 to 1.0:0.0 to 0.8 -- desirable -- $n:m=$ -- 0.2 to 0.8:0.2 to 0.8 -- corresponding -- p-vinyl phenol and a methyl methacrylate -- 0.2 to 1.0:0.0 to 0.8 -- it is preferably compoundable by the mole ratio of $n:m=0.2-0.8:0.2-0.8^{**}$.

[0090] Although a synthetic example is shown below, it is not that the content of this invention is limited to this, either. After dissolving the p-hydroxy styrene monomer and methyl methacrylate which are marketed in propylene glycol, nitrogen was ****(ed) in reaction mixture for 30 minutes. It is obtained by adding Azobisisobutyronitril azobisobutironitoriru as a polymerization initiator and agitating under nitrogen-gas-atmosphere mind for 48 hours, keeping the reaction mixture at 70 degrees C. By reprecipitating in 1l. of distilled water, a reactant is recoverable as fine particles.

[0091] the weight average molecular weight of the polymer of a formula (5) -- 1000-100000 -- desirable -- 1000-60000 -- it is 1000-30000 still more preferably. Moreover, the polymer of a formula (5) can be received also as a commercial item.

[0092] The polymer of a formula (6) is obtained by the conventional method. In the polymer of a formula (6), p-vinyl phenol unit is an indispensable unit. And although methacrylic-acid 2-hydroxyethyl is an arbitration component, it is more desirable to consider as the copolymer using the monomer of p-vinyl phenol and methacrylic-acid 2-hydroxyethyl. $n:m=$ of the polymer of the formula (6) from which the mole ratio of p-vinyl phenol and methacrylic-acid 2-hydroxyethyl is obtained -- 0.2 to 1.0:0.0 to 0.8 -- desirable -- $n:m=$ -- 0.2 to 0.8:0.2 to 0.8 -- corresponding -- p-vinyl phenol and methacrylic-acid 2-hydroxyethyl -- 0.2 to 1.0:0.0 to 0.8 -- it is preferably compoundable by the mole ratio of $n:m=0.2-0.8:0.2-0.8^{**}$.

[0093] Although a synthetic example is shown below, it is not that the content of this invention is limited to this, either. After dissolving the p-hydroxy styrene monomer and methacrylic-acid 2-hydroxyethyl which are marketed in propylene glycol, nitrogen was ****(ed) in reaction mixture for 30 minutes. It is obtained by adding Azobisisobutyronitril azobisobutironitoriru as a polymerization initiator and agitating under nitrogen-gas-atmosphere mind for 48 hours, keeping the reaction mixture at 70 degrees C. By reprecipitating in 1l. of distilled water, a reactant is recoverable as fine particles.

[0094] the weight average molecular weight of the polymer of a formula (6) -- 1000-100000 -- desirable -- 1000-60000 -- it is 1000-30000 still more preferably. Moreover, the polymer of a formula (6) can be received also as a commercial item.

[0095] The polymer of a formula (7) is obtained by the conventional method. In the polymer of a formula (7), p-vinyl phenol unit is an indispensable unit. And although butyl acrylate is an arbitration component, it is more desirable to consider as p-vinyl phenol and the copolymer using the monomer of butyl acrylate. $n:m=$ of the polymer of the formula (7) from which the mole ratio of p-vinyl phenol and butyl acrylate is obtained -- 0.2 to 1.0:0.0 to 0.8 -- desirable -- $n:m=$ -- 0.2 to 0.8:0.2 to 0.8 -- corresponding -- p-vinyl phenol and methacrylic-acid 2-hydroxyethyl -- 0.2 to 1.0:0.0 to 0.8 -- it is preferably compoundable by the mole ratio of $n:m=0.2-0.8:0.2-0.8^{**}$.

[0096] Although a synthetic example is shown below, it is not that the content of this invention is limited to this, either. After dissolving the p-hydroxy styrene monomer and methacrylic-acid butyl which are marketed in propylene glycol, nitrogen was ****(ed) in reaction mixture for 30 minutes. It is obtained by adding

Azobisisobutyronitril azobisisobutyronitrile as a polymerization initiator and agitating under nitrogen-gas-atmosphere for 48 hours, keeping the reaction mixture at 70 degrees C. By reprecipitating in 1l. of distilled water, a reactant is recoverable as fine particles.

[0097] the weight average molecular weight of the polymer of a formula (7) -- 1000-100000 -- desirable -- 1000-60000 -- it is 1000-30000 still more preferably. Moreover, the polymer of a formula (7) can be received also as a commercial item.

[0098] The gap philharmonic material formation constituent for lithography of this invention dissolves the polymer of above-mentioned formula (1) - (7) in a solvent, if needed, adds a cross linking agent and other additives, and is formed.

[0099] As the above-mentioned desirable polymer, although the bromination object of a Pori p-vinyl phenol and a Pori p-vinyl phenol, the copolymer of p-vinyl phenol and styrene, the copolymer of p-vinyl phenol and a methyl methacrylate, the copolymer of p-vinyl phenol and methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, the copolymer of p-vinyl phenol and butyl acrylate, etc. are illustrated, the glass transition temperature of these polymers is 100-170 degrees C.

[0100] The gap philharmonic material formation constituent of this invention is 0.1 - 30 % of the weight preferably 0.1 to 50% of the weight as solid content. And as a content of the above-mentioned polymer, it is 50 - 90 % of the weight preferably 30 to 99% of the weight to total solids.

[0101] The gap philharmonic material for lithography of the invention in this application can contain a cross linking agent with at least two arch-forming functional groups. As the cross linking agent, a melamine system, a permutation urea system, the polymer system containing an epoxy group, etc. are mentioned. Preferably, it is compounds, such as methoxymethyl-ized glycouril or a methoxymethyl-ized melamine, and they are tetramethoxy methyl glycoluril or a hexamethoxy methylol melamine especially preferably. although the addition of a cross linking agent is changed with the spreading solvent to be used, the substrate to be used, the solution viscosity demanded, the film configuration demanded -- all the constituent 100 weight sections -- receiving -- 0.001 - 20 weight section -- desirable -- 0.01 - 10 weight section -- it is the 0.1 - 5.0 weight section still more preferably.

[0102] The gap philharmonic material formation constituent for lithography of this invention can add a bridge formation catalyst. As the bridge formation catalyst, it is the compound which can control progress of crosslinking reaction, and the compound which generates an acid with heat, the compound which generates an acid by light are mentioned. Preferably, they are compounds, such as p-toluenesulfonic acid or pilus JIUMU p-toluenesulfonic acid. although the addition of a bridge formation catalyst is changed with the spreading solvent to be used, the substrate to be used, the solution viscosity demanded, the film configuration demanded -- the addition 100 weight section of a cross linking agent -- receiving -- 0.01 - 30 weight section -- desirable -- 0.1 - 30 weight section -- it is 0.5 - 20 weight section still more preferably.

[0103] By this invention, as a solvent in which the above-mentioned polymer is dissolved Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Methyl-cellosolve acetate, ethylcellosolve acetate, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, Propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol propyl ether acetate, Toluene, a xylene, a methyl ethyl ketone, cyclopentanone, a cyclohexanone, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy 2-methyl ethyl propionate, ETOSHIKI ethyl acetate, hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy 3-methyl butanoic acid methyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, ethyl acetate, butyl acetate, ethyl lactate, butyl lactate, a cyclohexanone, etc. can be used. These organic solvents are independent or are used in two or more sorts of combination.

[0104] It is necessary to choose the solvent (s) which has the boiling point higher than the glass transition temperature of the above-mentioned polymer also in these solvents. It is desirable that it is the solvent (s) which has the boiling point higher 10 degrees C or more than especially the glass transition temperature of a polymer. Moreover, when applying this application gap philharmonic material to a substrate and performing desiccation and baking, these desiccation and burning temperature are considered, and as for the boiling point of these solvents, it is desirable that it is in the range of 145-220 degrees C. Moreover, it is desirable that the vapor pressure of a solvent is below 933Pa (=7mmHg) in 20 degrees C.

[0105] Propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monobutyl ether, butyl lactate, the diethylene-glycol monomethyl ether, a cyclohexanone, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, etc. are mentioned in the above-mentioned solvent, and butyl lactate, the propylene glycol monobutyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, a cyclohexanone, the diethylene-glycol monomethyl ether, or

such mixture are desirable as the above-mentioned solvent (s) especially.

[0106] Furthermore, to the gap philharmonic material formation constituent for lithography of this invention, the further rheology regulator, an adhesion adjuvant, a surfactant, etc. can be added if needed in addition to the above.

[0107] A rheology regulator mainly raises the fluidity of the gap philharmonic material formation constituent for lithography, and it is added especially in a BEKU process for the object for raising the restoration nature of the gap philharmonic material formation constituent for lithography inside a hole. As an example, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, diisobutyl phthalate, Phthalic-acid derivatives, such as dihexyl phthalate and butyl isodecyl phthalate, A JINOMARU butyl horse mackerel peat, a diisobutyl horse mackerel peat, a JISO octyl horse mackerel peat, Adipic-acid derivatives, such as an octyl DESHIRU horse mackerel peat, JINO mull butylmalate, Stearin acid derivatives, such as oleic acid derivatives, such as maleic-acid derivatives, such as diethyl malate and dinonyl malate, methyl olate, butyl olate, and tetrahydrofurfuryl olate, or Normal butyl stearate, and glyceryl stearate, can be mentioned. These rheology regulators are usually blended at a rate of under 30 weight sections to the gap philharmonic material formation constituent 100 weight section for lithography.

[0108] An adhesion adjuvant mainly raises the adhesion of a substrate, or a resist and the gap philharmonic material formation constituent for lithography, and it is added for the object for making it a resist not exfoliate especially in development. As an example, trimethylchlorosilane, dimethyl vinyl chlorosilane, Chlorosilanes, such as methyl diphenyl chlorosilane and chloro methyl dimethyl chlorosilane Trimethylmethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, methyl dimethoxysilane, Alkoxysilane, such as a dimethyl vinyl ethoxy silane, diphenyldimethoxysilane, and phenyltriethoxysilane Hexamethyldisilazane, N, and N'-screw (trimethyl SHIRIN) urea, Silazanes, such as dimethyl trimethyl silylamine and a trimethylsilyl imidazole Vinyl trichlorosilane, gamma-chloropropyltrimetoxysilane, Silanes, such as gamma-aminopropyl triethoxysilane and gamma-glycidoxypolytrimetoxysilane Benzotriazol, benzimidazole, indazole, an imidazole, A 2-mercapto benzimidazole 2-mercapto bends thiazole, Ureas, such as heterocycle-like compounds, such as 2-mercapto benzoxazole, urazole thiouracil, mercaptoimidazole, and mercaptopyrimidine, and 1 and 1-dimethylurea, 1, and 3-dimethylurea, or a thiourea compound can be mentioned. These adhesion adjuvants are usually preferably blended at a rate of under 2 weight sections under 5 weight sections to the gap philharmonic material formation all constituent 100 weight section for lithography.

[0109] A surfactant can be blended with the gap philharmonic material formation constituent for lithography of this invention, in order for there to be no generating of a pinhole, SUTORESHON, etc. and to raise the spreading nature to surface unevenness further. As a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearyl ether, the polyoxyethylene cetyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene oleyl ether Polyoxyethylene alkyl aryl ether, such as the polyoxyethylene octyl phenol ether and the polyoxyethylene nonyl phenol ether Polyoxyethylene polyoxypropylene block copolymers Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate Polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Polyoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, The Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan tristearate, Trade name EFUTOPPU EF301, EF303, and EF352 (Product made from TOKEMU Products), The trade name megger fucks F171 and F173, R-08, R-30 (Dainippon Ink make), Fluorochemical surfactants, such as Fluorad FC430 and FC431 (Sumitomo 3M make), the trade name Asahi guard AG710, Sir chlorofluocarbon S-382, and SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), Organosiloxane polymer KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) etc. can be raised. The loadings of these surfactants are below the 0.1 weight section preferably below the usual 0.2 weight section per all constituent 100 weight sections of this invention. You may add independently and these surfactants can also be added in two or more sorts of combination.

[0110] As a resist applied to the upper layer of the gap philharmonic material for lithography in this invention, a negative mold, a positive type -- the positive resist which can use all and consists of a novolak resin or 1, and 2-naphthoquinonediazide sulfonate -- The chemistry magnification mold resist which consists of a binder which has the radical which a photo-oxide generating agent and an acid decompose [radical] and raises an alkali dissolution rate, The chemistry magnification mold resist which consists of a low molecular weight compound which an alkali fusibility binder, a photo-oxide generating agent, and an acid decompose [low molecular weight compound], and raises the alkali dissolution rate of a resist, There is a chemistry magnification mold resist which consists of a low molecular weight compound which the binder

and acid which have the radical which a photo-oxide generating agent and an acid decompose [radical] and raises an alkali dissolution rate decompose [low molecular weight compound], and raises the alkali dissolution rate of a resist, for example, the product made from SHIPURE and trade name APEX-E are mentioned.

[0111] As a developer of the positive type photoresist which has the gap philharmonic material for lithography formed using the gap philharmonic material formation constituent for lithography of this invention A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as a meta-sodium silicate and aqueous ammonia, ethylamine, Secondary amines, such as primary amines, such as n propylamine, diethylamine, and G n butylamine Tertiary amines, such as triethylamine and methyl diethylamine, dimethylethanolamine, The water solution of alkali, such as annular amines, such as quarternary ammonium salt, such as alcoholic amines, such as triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, and a choline, a pyrrole, and a piperidine, can be used. Furthermore, surfactants, such as alcohols, such as isopropyl alcohol, and an anion system, can also be used for the water solution of the above-mentioned alkali, carrying out suitable amount addition. Developers desirable in these are tetramethylammonium hydroxide and a choline preferably to quarternary ammonium salt and a pan.

[0112] in the invention in this application, the aspect ratio shown for following (A) process, (B) process, and (C) process:(A) process:height / diameter to the substrate which has one or more holes The gap philharmonic material formation constituent containing the above-mentioned polymer solution is applied. The process which applies a resist and is dried and a (B) process:(C) process a process, which forms the packed bed by which flattening was carried out on this substrate by drying: An image is imprinted on a substrate in the process and twist which are exposed, developed and etched, an integrated circuit device is formed, and a semiconductor device can be manufactured.

[0113] And the front stirrup which forms the packed bed by the gap philharmonic material of the (A) process can form an antireflection film behind.

[0114] If the resist pattern forming method of this invention is explained, on the substrate (for example, transparence substrates, such as silicon / diacid-ized silicon coat, a silicon nitride coat, a glass substrate, and an ITO substrate) used for manufacture of a precision integrated circuit device, will calcinate after applying the gap philharmonic material formation constituent for lithography by the suitable methods of application, such as a spinner and a coating machine, it will be made to harden, and, more specifically, the gap philharmonic material for lithography will be created. Here, as thickness of gap philharmonic material, 0.01-3.0 micrometers is desirable. Moreover, as conditions [BEKU / conditions / after spreading], it is for 0.3 - 120 minutes at 60-250 degrees C. Then, the acid-resisting prevention film is covered, calcinated and stiffened, and an antireflection film is formed. Then, a photoresist can be applied, it can expose through a predetermined mask, and a good resist pattern can be obtained development, a rinse, and by drying. Exposure afterbaking (PEB:Post Exposure Bake) can also be performed in BEKU and the list which are two steps from which temperature is different if needed.

[0115] Moreover, form the antireflection film which consists of an inorganic substance with a CVD method as the another approach of obtaining a resist pattern, on the substrate (for example, transparence substrates, such as silicon / diacid-ized silicon coat, a silicon nitride coat, a glass substrate, and an ITO substrate) used for manufacture of a precision integrated circuit device, and calcinate after applying the gap philharmonic material formation constituent for lithography by the suitable methods of application, such as a spinner and a coating machine, it is made to harden on it, and the gap philharmonic material for lithography is created. Here, as thickness of gap philharmonic material, 0.01-3.0 micrometers is desirable. Moreover, as conditions [BEKU / conditions / after spreading], it is for 0.3 - 120 minutes at 60-250 degrees C. Then, a photoresist can be applied, it can expose through a predetermined mask, and a good resist pattern can be obtained development, a rinse, and by drying. Exposure afterbaking (PEB:Post Exposure Bake) can also be performed in BEKU and the list which are two steps from which temperature is different if needed.

[0116] In this invention, in the gap philharmonic material formation constituent whose polymer or solid content concentration of weight average molecular weight 500-30000 is 25 % of the weight, since the amount of installation of the ring-like carbon atom introduced in order to give extinction nature which is used for an antireflection film is controlled while having high flattening by using the polymer the solution viscosity of whose is 80 or less mPases, a big dry etching rate is realizable. Since it has big dry etching nature compared with the antireflection film depending on the photoresist covered by the upper layer by this and the case, thickness of a resist can be thin-film-ized and a precise image can be imprinted to a substrate. In addition, when making the gap philharmonic material for lithography of this invention into what was

more excellent in flattening nature, glass transition temperature (T_g) of a polymer is made somewhat low, a fluidity is given at the time of BE-GU, and after solidifying thoroughly, the approach it is made to become insoluble to a resist solvent is mentioned. For that, reducing a little point of a polymer constructing a bridge is considered as an approach. In order to attain the function of such flattening, various approaches, such as polymerization degree of a polymer, concentration of the polymer which has a point in the inside of a constituent constructing a bridge, a rate of a polymer of having a point constructing a bridge in total solids, and selection of an addition component, can be considered.

[0117]

[Example] After dissolving styrene monomer (Tokyo formation product) 11g in 300g (LANCASTER product) of solutions which p-vinyl phenol monomer dissolved by 10% of the weight of solid content concentration into synthetic example 1 propylene glycol, nitrogen was ****(ed) in reaction mixture for 30 minutes. Azobisisobutyronitril azobisobutironitoriru(Pure Chemistry product)0.7g was added as a polymerization initiator, keeping reaction mixture at 70 degrees C, and it agitated under nitrogen-gas-atmosphere mind. The reactant filtered the sediment obtained by reprecipitating in 1l. of distilled water, and obtained it as fine particles by drying. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 3000 in standard polystyrene conversion. 60% of yield.

[0118] p-vinyl phenol and styrene copolymerized the structure of the obtained polymer at a rate of 70:30 by the mole ratio.

[0119] Moreover, 1g of obtained copolymer giant molecules of p-vinyl phenol and styrene was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 3g, and 25% of the weight of the solution was adjusted. The viscosity in 25 degrees C which measured the polymer solution with E mold rotational viscometer was 15mPas.

[0120] and the logarithm of [viscosity (mPas) -- the multiplier H shown by change]/[change of solid content concentration (% of the weight)] was 0.041 in the Measuring condition of the temperature of 25 degrees C of a solution, and 8.3 - 25 % of the weight of solid content concentration.

[0121] After dissolving methyl methacrylate (pure chemistry product) 8.5g in 100g (LANCASTER product) of solutions which p-vinyl phenol monomer dissolved by 10% of the weight of solid content concentration into synthetic example 2 propylene glycol, nitrogen was ****(ed) in reaction mixture for 30 minutes. Azobisisobutyronitril azobisobutironitoriru(Pure Chemistry product)0.7g was added as a polymerization initiator, keeping reaction mixture at 70 degrees C, and it agitated under nitrogen-gas-atmosphere mind. The reactant filtered the sediment obtained by reprecipitating in 1l. of distilled water, and obtained it as fine particles by drying. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 5300 in standard polystyrene conversion.

[0122] p-vinyl phenol and methyl methacrylate copolymerized the structure of the obtained polymer at a rate of 49:51 by the mole ratio. The glass transition temperature of this polymer was 135 degrees C.

[0123] Moreover, 1g of copolymer giant molecules of the p-vinyl phenol and methyl methacrylate which were obtained was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 3g, and 25% of the weight of the solution was adjusted. The viscosity in 25 degrees C which measured the polymer solution with E mold rotational viscometer was 20mPas.

[0124] and the logarithm of [viscosity (mPas) -- the multiplier H shown by change]/[change of solid content concentration (% of the weight)] was 0.046 in the Measuring condition of the temperature of 25 degrees C of a solution, and 8.3 - 25 % of the weight of solid content concentration.

[0125] After dissolving 20g (pure chemistry product) of synthetic example 3 acrylic acids in propylene-glycol-monomethyl-ether 100g, nitrogen was ****(ed) in reaction mixture for 30 minutes. 1-dodecanethiol (Kanto Chemistry product) 0.04g was added as azobisisobutyronitril azobisobutironitoriru(Pure Chemistry product)0.2g and a chain transfer agent as a polymerization initiator, keeping the reaction mixture at 60 degrees C, and it agitated under nitrogen-gas-atmosphere mind. 4-methoxyphenol (Tokyo formation Product) 0.03g was added as a terminator after 24-hour churning. The reactant filtered the sediment obtained by reprecipitating in 1l. of distilled water, and obtained it as fine particles by drying. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 19000 in standard polystyrene conversion.

[0126] The obtained polymer was polyacrylic acid.

[0127] Moreover, 1g of obtained polyacrylic acid was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 3g, and 25% of the weight of the solution was adjusted. The viscosity in 25 degrees C which measured the polymer solution with E mold rotational viscometer was 98 mPa-s.

[0128] and the logarithm of [viscosity (mPas) -- the multiplier H shown by change]/[change of solid content concentration (% of the weight)] was 0.069 in the Measuring condition of the temperature of 25 degrees C

of a solution, and 8.3 - 25 % of the weight of solid content concentration.

[0129] After dissolving synthetic example 4 hydroxypropyl methacrylate (Pure Chemistry product) 30g in propylene-glycol-monomethyl-ether 120g, nitrogen was ****(ed) in reaction mixture for 30 minutes. Azobisisobutyronitril azobisisobutironitoriru(Pure Chemistry product)0.03g was added as a polymerization initiator, keeping the reaction mixture at 70 degrees C, and it agitated under nitrogen-gas-atmosphere mind. 4-methoxyphenol (Tokyo formation Product) 0.04g was added as a terminator after 24-hour churning. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 130000 in standard polystyrene conversion. The solid content in a solution was 23%.

[0130] The obtained polymer was polyhydroxy propyl methacrylate.

[0131] Moreover, sediment was obtained by reprecipitating the solution of the above-mentioned polyhydroxy propyl methacrylate in distilled water. Then, precipitate was filtered and it obtained as fine particles by drying. Polyhydroxy propyl methacrylate 1g was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 3g, and 25% of the weight of the solution was adjusted. The viscosity in 25 degrees C which measured the polymer solution with E mold rotational viscometer was 225mPas.

[0132] and the logarithm of [viscosity (mPas) -- the multiplier H shown by change]/[change of solid content concentration (% of the weight)] was 0.079 in the Measuring condition of the temperature of 25 degrees C of a solution, and 8.3 - 25 % of the weight of solid content concentration.

[0133] After having mixed tetramethoxy methyl glycoluril 3.0g and 0.02g of Para toluenesulfonic acid to 20g of copolymer giant molecules of p-vinyl phenol and styrene obtained in the example 1 of the example 1 above-mentioned composition, dissolving propylene-glycol-monomethyl-ether 173g and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 75g in them and considering as a solution 8.5%, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0134] After having mixed hexamethoxy methylol melamine 4.0g and 0.04g of Para toluenesulfonic acid to 20g of copolymer giant molecules of a PARABI nil phenol and styrene obtained in the example 1 of the example 2 above-mentioned composition, dissolving propylene-glycol-monomethyl-ether 190g and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 83g in them and considering as a solution 8.1%, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0135] After having mixed tetramethoxy methyl glycoluril 4.0g and 0.02g of Para toluenesulfonic acid to 40g (Maruzen Petrochemical Co., Ltd., trade name mull Chinese quince car MB) of bromides of the PORIPA rabbi nil phenol of marketing equivalent to example 3 formula (3), dissolving propylene-glycol-monomethyl-ether 229g and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 100g in them and considering as a solution 11.8%, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared. When GPC analysis of the obtained solution was performed, weight average molecular weight was 6000 in standard polystyrene conversion.

[0136] After having mixed hexamethoxy methylol melamine 4.0g and 0.02g of Para toluenesulfonic acid to 40g (Maruzen Petrochemical Co., Ltd., trade name mull Chinese quince car MB) of bromides of the PORIPA rabbi nil phenol of marketing equivalent to example 4 formula (3), dissolving propylene-glycol-monomethyl-ether 234g and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 102g in them and considering as a solution 11.8%, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared. When GPC analysis of the obtained solution was performed, weight average molecular weight was 6000 in standard polystyrene conversion.

[0137] To polyethylene-glycol (Pure Chemistry, trade name polyethylene glycol 2000) 40g of example of comparison 1 marketing, after having mixed tetramethoxy methyl glycoluril 14.2g and 1.42g of Para toluenesulfonic acid, making it dissolve in propylene-glycol-monomethyl-ether 457g and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 229g and considering as a solution 6.8%, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0138] The solution obtained in examples 1-4 and the example 1 of a comparison was applied on the silicon wafer by the spinner. 205 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, and the gap philharmonic material for lithography (0.22 micrometers of thickness) was formed. It was immersed in propylene glycol monomethyl ether at the solvent which uses this gap philharmonic material for lithography for a resist, for example, ethyl lactate, and the list, and checked that it was insoluble to that solvent.

[0139] The solution obtained in examples 1-4 and the example 1 of a comparison was applied on the silicon wafer by the spinner. 205 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, the gap philharmonic material for lithography (0.22 micrometers of thickness) was formed, and the thickness was measured. Commercial resist solutions (SHIPURE trade name APEX-E etc.) were applied to the upper layer of this gap philharmonic material for lithography by the spinner. 90 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, and 90 degree C of postexposure BEKU were performed for 1.5 minutes after exposing a resist. After making a resist develop, the thickness of the gap philharmonic material for lithography was measured, and it checked that INTAMIKISHINGU of the gap philharmonic material for lithography and resist layer which were obtained in examples 1-4 and the example 1 of a comparison did not happen.

[0140] The gap philharmonic material formation constituent for lithography obtained above was applied by the spinner on the silicon wafer substrate which has a hole (the diameter of 0.25 micrometers, a depth of 0.9 micrometers). 205 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, and the gap philharmonic material for lithography (about 0.24 micrometers of thickness) was formed. Whenever [flattening / of the gap philharmonic material for lithography] was evaluated by observing the cross-section configuration of a silicon wafer substrate of having the hole which applied the gap philharmonic material formation constituent for lithography obtained in examples 1-4 and the example 1 of a comparison, using a scanning electron microscope (SEM). It asked for whenever [flattening] according to the formula (1). Whenever [flattening / when the ability to carry out flattening of the hole on a substrate thoroughly] is 100%.

[0141] The used substrate is a silicon wafer substrate which has Iso and the Dense pattern of a hole as shown in drawing 1 flattening whenever $= [1 - (\text{depression depth [of the gap philharmonic material for lithography in a hole core] a}) / (\text{depth [of a hole] b})] \times 100$. An Iso pattern is a pattern whose spacing from a hole core to the next hole core is 3 times the diameter of the hole concerned. Moreover, a Dense pattern is a pattern whose spacing from a hole core to the next hole core is 1 time the diameter of the hole concerned. The depth of a hole is 0.9 micrometers and the diameter of a hole is 0.25 micrometers.

[0142]

[A table 1]

Table 1 ----- Thickness (unit: nm) Rate of flattening (unit: %)

| | Iso | Dense | Bias | Iso | Dense | Bias | |
|-------|-----|-------|------|--------------------------------|-------|------|-----|
| ----- | 110 | 98 | 93 | Five examples | 2 | 200 | 100 |
| | 100 | 96 | 91 | Five examples | 3 | 180 | 90 |
| | 90 | 98 | 94 | Four examples | 4 | 180 | 100 |
| | 89 | 81 | | The example 1 of 8 comparisons | 200 | 80 | 120 |
| | | | | | 84 | 53 | 31 |

----- The rate of flattening of the gap philharmonic material for lithography of examples 1-4 is large as compared with the example 1 of a comparison, and excellent in the flattening nature in the severe Dense pattern of especially conditions. Furthermore, it turns out that the gap philharmonic material for lithography of examples 1-4 has the small thickness difference in the Iso section and the Dense section. It is thought that it was because the solution of a gap philharmonic material formation constituent flows [in / compared with the Iso section / this / in the number of the holes per unit area on a hole substrate (hole consistency) / the large Dense section] into the hole of these large number smoothly and fixed thickness is obtained, consequently the thickness difference of the Iso section and the Dense section was small, and the rate of flattening became large.

[0143] After having mixed 0.02g of Para toluenesulfonic acid with tetramethoxy methyl glycoluril 3.0g to 20g of copolymer giant molecules of p-vinyl phenol and styrene obtained in the example 1 of the example 5 above-mentioned composition as a bridge formation catalyst, dissolving propylene-glycol-monomethyl-ether 173g and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 75g in them as a cross linking agent and considering as 8.5% of the weight of a solution, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0144] After having mixed 0.04g of Para toluenesulfonic acid with hexamethoxy methylol melamine 4.0g to 20g of copolymer giant molecules of a PARABI nil phenol and styrene obtained in the example 1 of the example 6 above-mentioned composition as a bridge formation catalyst, dissolving propylene-glycol-monomethyl-ether 190g and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 83g in them as a cross linking agent and considering as 8.1% of the weight of a solution, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0145] After having mixed 0.08g of Para toluenesulfonic acid with tetramethoxy methyl glycoluril 4.0g to p-vinyl phenol and 20g of copolymer giant molecules of methyl methacrylate obtained in the example 2 of the example 7 above-mentioned composition as a bridge formation catalyst, dissolving propylene-glycol-

monomethyl-ether 186.0g and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 75g in them as a cross linking agent and considering as 8.5% of the weight of a solution, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0146] To 40g (Maruzen Petrochemical Co., Ltd., trade name mull Chinese quince car MB) of bromides of the PORIPA rabbi nil phenol of marketing equivalent to example 8 formula (3), as a cross linking agent, tetramethoxy methyl glycoluril 4.0g, 0.02g of Para toluenesulfonic acid is mixed as a bridge formation catalyst. Propylene-glycol-monomethyl-ether 229g, And after making it dissolve in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 100g and considering as 11.8% of the weight of a solution, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared. When GPC analysis of the obtained solution was performed, weight average molecular weight was 6000 in standard polystyrene conversion.

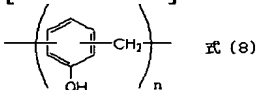
[0147] Moreover, mull Chinese quince car MB1g was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 3g, and the solution was adjusted 25% of the weight. The viscosity in 25 degrees C which measured the polymer solution with E mold rotational viscometer was 7.6mPas.

[0148] and the logarithm of [viscosity (mPas) -- the multiplier H shown by change]/[change of solid content concentration (% of the weight)] was 0.029 in the Measuring condition of the temperature of 25 degrees C of a solution, and 8.3 - 25 % of the weight of solid content concentration.

[0149] To 40g (Gun-ei Chemical Industry Co., Ltd., trade name REJITOPPU PSM-4326) of novolak mold phenol resin equivalent to example 9 formula (8), after having mixed 1.4g of Para toluenesulfonic acid with tetramethoxy methyl glycoluril 14.1g as a curing agent, dissolving propylene-glycol-monomethyl-ether 371g and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 159g and considering as a solution 9.5% of the weight as a cross linking agent, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0150]

[Formula 15]



[0151] Moreover, REJITOPPU 1g of PSM-4326 was dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 3g, and 25% of the weight of the solution was adjusted. The viscosity in 25 degrees C which measured the polymer solution with E mold rotational viscometer was 31.9mPas.

[0152] and the logarithm of [viscosity (mPas) -- the multiplier H shown by change]/[change of solid content concentration (% of the weight)] was 0.053 in the Measuring condition of the temperature of 25 degrees C of a solution, and 8.3 - 25 % of the weight of solid content concentration.

[0153] After having mixed 1.4g of Para toluenesulfonic acid with tetramethoxy methyl glycoluril 14.1g to 40g of polyacrylic acid obtained in the example 3 of the example of comparison 2 above-mentioned composition as a curing agent, dissolving propylene-glycol-monomethyl-ether 371g and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 159g in it as a cross linking agent and considering as 9.5% of the weight of a solution, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0154] To polyhydroxy propyl methacrylate 40g obtained in the example 4 of the example of comparison 3 above-mentioned composition, after having mixed 1.4g of Para toluenesulfonic acid with tetramethoxy methyl glycoluril 14.1g as a curing agent, making it dissolve in propylene-glycol-monomethyl-ether 371g and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 159g and considering as 9.5% of the weight of a solution as a cross linking agent, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0155] The solution obtained in examples 5-9 and the examples 2-3 of a comparison was applied on the silicon wafer by the spinner. 205 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, and the gap philharmonic material for lithography (0.22 micrometers of thickness) was formed. It was immersed in propylene glycol monomethyl ether at the solvent which uses this gap philharmonic material for lithography for a resist, for example, ethyl lactate, and the list, and checked that it was insoluble to that solvent.

[0156] Moreover, the solution obtained in examples 5-9 and the examples 2-3 of a comparison was applied on the silicon wafer by the spinner. 205 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, the gap philharmonic material for lithography (0.22 micrometers of thickness) was formed, and the thickness was

measured. Commercial resist solutions (SHIPURE trade name APEX-E etc.) were applied to the upper layer of this gap philharmonic material for lithography by the spinner. 90 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, and 90 degree C of postexposure BEKU were performed for 1.5 minutes after exposing a resist. After making a resist develop, the thickness of the gap philharmonic material for lithography was measured, and it checked that INTAMIKISHINGU of the gap philharmonic material for lithography and resist layer which were obtained in examples 5-9 and the examples 2-3 of a comparison did not happen. [0157] The gap philharmonic material formation constituent for lithography obtained above was applied by the spinner on the silicon wafer substrate which has a hole (the diameter of 0.25 micrometers, a depth of 0.9 micrometers). 205 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, and the gap philharmonic material for lithography (about 0.23 micrometers of thickness) was formed. Whenever [flattening / of the gap philharmonic material for lithography] was evaluated by observing the cross-section configuration of a silicon wafer substrate of having the hole which applied the gap philharmonic material formation constituent for lithography obtained in examples 5-9 and the examples 2-3 of a comparison, using a scanning electron microscope (SEM). It asked for whenever [flattening] according to the following type. Whenever [flattening / when the ability to carry out flattening of the hole on a substrate thoroughly] is 100%. [0158] The used substrate is a silicon wafer substrate which has Iso and the Dense pattern of a hole as shown in drawing 1 flattening whenever $= [1 - (\text{depression depth [of the gap philharmonic material for lithography in a hole core] a}) / (\text{depth [of a hole] b})] \times 100$. An Iso pattern is a pattern whose spacing from a hole core to the next hole core is 3 times the diameter of the hole concerned. Moreover, a Dense pattern is a pattern whose spacing from a hole core to the next hole core is 1 time the diameter of the hole concerned. The depth of a hole is 0.9 micrometers and the diameter of a hole is 0.25 micrometers.

[0159]

[A table 2]

Table 2 ----- Multiplier H Polymer solution viscosity Rate of flattening (unit: %) ----- (Unit: mPa-s) Iso Dense Bias ----- An example 5 0.041 15 98 93 Five examples 6 0.041 15 96 91 Five examples 7 0.046 21 98 971 examples 8 0.029 8 98 94 Four examples 9 0.053 32 89 84 Example 2 of 5 comparisons 0.06998 8872 Example 30.079 of 15 comparisons 225 82 51 31 ----- The rate of flattening of the gap philharmonic material for lithography of examples 5-9 is large as compared with the examples 2-3 of a comparison, and especially excellent in the flattening nature in a Dense pattern. This is considered to originate in the fluidity of the solution in spin and a BEKU process becoming large according to hypoviscosity-izing of a gap philharmonic material formation constituent.

[0160] In the conditions which form the gap philharmonic material for lithography by about 0.23 micrometers of thickness on the hole substrate (the diameter of 0.25 micrometers, a depth of 0.9 micrometers) used in this experiment, the gap philharmonic material formation constituent the (solid content concentration measuring at 25 % of the weight) solution viscosity of whose is 80 or less mPases is excellent.

[0161] To p-vinyl phenol and 20g of copolymer giant molecules of methyl methacrylate obtained in the example 2 of the example 10 above-mentioned composition, as a cross linking agent, tetramethoxy methyl glycoluryl 4.0g, 0.08g of Para toluenesulfonic acid is mixed as a bridge formation catalyst. Propylene-glycol-monomethyl-ether (boiling point: 121 degrees C) 38.5g, And after making it dissolve in propylene glycol monobutyl ether (boiling point: 170.1 degrees C) 38.5g and considering as 8.5% of the weight of a solution, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0162] To p-vinyl phenol and 20g of copolymer giant molecules of methyl methacrylate obtained in the example 2 of the example 11 above-mentioned composition, as a cross linking agent, tetramethoxy methyl glycoluryl 4.0g, 0.08g of Para toluenesulfonic acid is mixed as a bridge formation catalyst. Propylene-glycol-monomethyl-ether 38.5g, And after making it dissolve in 38.5g (boiling point: 187 degrees C) of butyl lactates and considering as 8.5% of the weight of a solution, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0163] To p-vinyl phenol and 20g of copolymer giant molecules of methyl methacrylate obtained in the example 2 of the example 12 above-mentioned composition, as a cross linking agent, tetramethoxy methyl glycoluryl 4.0g, 0.08g of Para toluenesulfonic acid is mixed as a bridge formation catalyst. Propylene-glycol-monomethyl-ether 38.5g, And after making it dissolve in diethylene-glycol monomethyl ether (boiling point: 194.2 degrees C) 38.5g and considering as 8.5% of the weight of a solution, it filtered using

the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0164] To p-vinyl phenol and 20g of copolymer giant molecules of methyl methacrylate obtained in the example 2 of the example 13 above-mentioned composition, as a cross linking agent, tetramethoxy methyl glycoluril 4.0g, 0.08g of Para toluenesulfonic acid is mixed as a bridge formation catalyst. Propylene-glycol-monomethyl-ether 38.5g, And after making it dissolve in cyclohexanone (boiling point: 155.7 degrees C) 38.5g and considering as 8.5% of the weight of a solution, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0165] To p-vinyl phenol and 20g of copolymer giant molecules of methyl methacrylate obtained in the example 2 of the example 14 above-mentioned composition, as a cross linking agent, tetramethoxy methyl glycoluril 4.0g, 0.08g of Para toluenesulfonic acid is mixed as a bridge formation catalyst. Propylene-glycol-monomethyl-ether 38.5g, And after making it dissolve in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (boiling point: 146 degrees C) 38.5g and considering as 8.5% of the weight of a solution, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0166] To p-vinyl phenol and 20g of copolymer giant molecules of methyl methacrylate obtained in the example 2 of the example of comparison 4 above-mentioned composition, as a cross linking agent, tetramethoxy methyl glycoluril 4.0g, 0.08g of Para toluenesulfonic acid is mixed as a bridge formation catalyst. Propylene-glycol-monomethyl-ether 38.5g, and tetrahydrofuran (boiling point: 65 degrees C) 38.5g -- after making it dissolve and considering as 8.5% of the weight of a solution, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0167] To p-vinyl phenol and 20g of copolymer giant molecules of methyl methacrylate obtained in the example 2 of the example of comparison 5 above-mentioned composition, as a cross linking agent, tetramethoxy methyl glycoluril 4.0g, 0.08g of Para toluenesulfonic acid is mixed as a bridge formation catalyst. Propylene-glycol-monomethyl-ether 38.5g, and ethylene glycol wood ether (boiling point: 82.5 degrees C) 38.5g -- after making it dissolve and considering as 8.5% of the weight of a solution, it filtered using the microfilter made from polyethylene of 0.05 micrometers of apertures, and the gap philharmonic material formation constituent for lithography was prepared.

[0168] The solution obtained in examples 10-14 and the examples 4-5 of a comparison was applied on the silicon wafer by the spinner. 205 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, and the gap philharmonic material for lithography (0.22 micrometers of thickness) was formed. It was immersed in propylene glycol monomethyl ether at the solvent which uses this gap philharmonic material for lithography for a resist, for example, ethyl lactate, and the list, and checked that it was insoluble to that solvent.

[0169] Moreover, the solution obtained in examples 10-14 and the examples 4-5 of a comparison was applied on the silicon wafer by the spinner. 205 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, the gap philharmonic material for lithography (0.22 micrometers of thickness) was formed, and the thickness was measured. Commercial resist solutions (SHIPURE trade name APEX-E etc.) were applied to the upper layer of this gap philharmonic material for lithography by the spinner. 90 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, and 90 degree C of postexposure BEKU were performed for 1.5 minutes after exposing a resist. After making a resist develop, the thickness of the gap philharmonic material for lithography was measured, and it checked that INTAMIKISHINGU of the gap philharmonic material for lithography and resist layer which were obtained in examples 10-14 and the examples 4-5 of a comparison did not happen.

[0170] The gap philharmonic material formation constituent for lithography obtained above was applied by the spinner on the silicon wafer substrate which has a hole (the diameter of 0.35 micrometers, a depth of 1.0 micrometers). 205 degrees C was heated for 1 minute on the hot plate, and the gap philharmonic material for lithography (about 0.22 micrometers of thickness) was formed. Whenever [flattening / of the gap philharmonic material for lithography] was evaluated by observing the cross-section configuration of a silicon wafer substrate of having the hole which applied the gap philharmonic material formation constituent for lithography obtained in examples 10-14 and the examples 4-5 of a comparison, using a scanning electron microscope (SEM). It asked for whenever [flattening] according to the following type. Whenever [flattening / when the ability to carry out flattening of the hole on a substrate thoroughly] is 100%.

[0171] The used substrate is a silicon wafer substrate which has Iso and the Dense pattern of a hole as shown in drawing 1 flattening whenever $= [1 - (\text{depression depth [of the antireflection film in a hole core] } a) / (\text{depth [of a hole] } b)] \times 100$. An Iso pattern is a pattern whose spacing from a hole core to the next hole core

is 3 times the diameter of the hole concerned. Moreover, a Dense pattern is a pattern whose spacing from a hole core to the next hole core is 1 time the diameter of the hole concerned. The depth of a hole is 1.0 micrometers and the diameter of a hole is 0.35 micrometers.

[0172]

[A table 3]

表 3

| | 平坦化率 (単位 : %) | | |
|---------|---------------|-------|------|
| | Iso | Dense | Bias |
| 実施例 1 0 | 97 | 94 | 3 |
| 実施例 1 1 | 96 | 91 | 5 |
| 実施例 1 2 | 97 | 95 | 2 |
| 実施例 1 3 | 91 | 73 | 18 |
| 実施例 1 4 | 90 | 60 | 30 |
| 比較例 4 | 87 | 32 | 55 |
| 比較例 5 | 89 | 45 | 44 |

The rate of flattening of the film obtained from the gap philharmonic material formation constituent of examples 10-14 is high as compared with the rate of flattening of the film of the examples 4-5 of a comparison, and excellent in the flattening nature in the severe Dense pattern of especially conditions. [0173] Moreover, since examples 10-14 are flowing into the hole near the hole to the examples 4-5 of a comparison having adhered along with the level difference of a substrate (conformal type), the substrate front face covered with examples 10-14 is flat.

[0174] Since the solution of a gap philharmonic material formation constituent has a bigger fluidity to many holes and flows [in / in the number of the holes per unit area on a substrate / many Dense sections] into them about examples 10-14 compared with the Iso section, it is thought that the difference of whenever [flattening] became small.

[0175] Compared with the gap philharmonic material formation constituent of the examples 4-5 of a comparison, the reason examples 10-14 have the rate of high flattening is because the boiling point of that the solvent which has the boiling point higher than the glass transition temperature of a polymer is included, or a solvent is 145-220 degrees C.

[0176]

[Effect of the Invention] This invention is a constituent for forming the gap philharmonic material for lithography aiming at giving flattening nature to a hole substrate. The obtained gap philharmonic material for lithography has not only flattening of a substrate but a high etch rate.

[0177] This invention buries and carries out flattening of the irregularity of the substrate which has a hole, and in order to raise the homogeneity of the thickness of spreading film, such as a photoresist applied on it, it excels in flattening nature. And the resist pattern formation approach of having a big dry etching rate as compared with a photoresist layer, and INTAMIKISHINGU with a photoresist layer not happening further, but there being no diffusion object to the inside of a photoresist at the time of stoving, and could obtain the gap philharmonic material for lithography excellent in high resolving power and a photoresist thickness dependency, and having excelled can be offered.

[Translation done.]

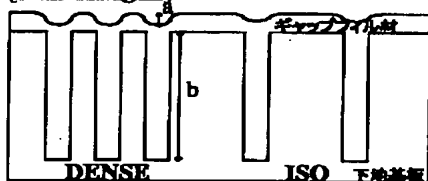
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

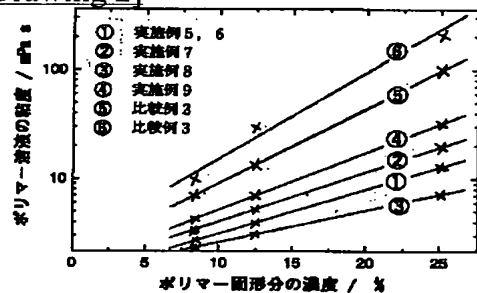
DRAWINGS

[Drawing 1]



$$\text{平坦化率 (\%)} = (1 - a/b) \times 100$$

[Drawing 2]



[Translation done.]